Série A, N° 3165.
N° d'ordre : 4037.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre SIGWALT

1re *THÈSE.* — SYNTHÈSE ET POLYMÉRISATION DE QUELQUES ESTERS DE POLYALCOOLS AVEC DES ACIDES NON SATURÉS.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 mars 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER *Président.*

NORMANT, MAGAT } *Examinateurs*

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1959

Série A, N° 3165.
N° d'ordre : 4037.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre SIGWALT

1re *THÈSE.* — SYNTHÈSE ET POLYMÉRISATION DE QUELQUES ESTERS DE POLYALCOOLS AVEC DES ACIDES NON SATURÉS.

2e *THÈSE.* — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 mars 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER *Président.*

NORMANT, MAGAT } *Examinateurs*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND
9, rue Fulbert, 9

1959

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. Perès.

PROFESSEURS

G. Julia	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
Foch	T	Mécanique physique et Expérimentale.
Pauthenier	T	Électrotechnique générale.
de Broglie	T	Théories physiques.
Prenant	T	Anatomie et Histologie comparées.
Garnier	T	Géométrie supérieure.
Pérès	T	Mécanique des fluides et applications.
Laugier	T	Physiologie générale.
M. Curie	T	Physique (P.C.B.).
Barrabé	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
G. Darmois	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Bourcart	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
Plantefol	T	Botanique.
Grassé	T	Évolution des êtres organisés.
Prévost	T	Chimie organique.
Bouligand	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
Chaudron	T	Chimie appliquée.
Wyart	T	Minéralogie.
Teissier	T	Zoologie.
Mangenot	T	Biologie végétale.
P. Auger	T	Physique quantique et Relativité.
Monnier	T	Physiologie des fonctions.
Piveteau	T	Géologie.
Rocard	T	Physique (E.N.S.).
H. Cartan	T	Mathématiques (E.N.S.).
Laffitte	T	Chimie générale.
Favard	T	Mécanique générale.
Coulomb	T	Physique du Globe.
Mlle Cousin	T	Biologie animale (P.C.B.).
Chrétien	T	Chimie minérale.
P. Drach	T	Zoologie.
Kastler	T	Physique.
Ephrussi	T	Génétique.
Wurmser	T	Biologie physico-chimique.
Rivière	T	Géologie (S.P.C.N.).
Gautheret	T	Biologie végétale (P.C.B.).
Lucas	T	Recherches physiques.
A. Thomas	T	Biologie cellulaire.
Arnulf	T	Optique appliquée.
M. Morand	T	Physique.
Soleillet	T	Physique.
Fortier	T	Mécanique expérimentale des fluides.
Danjon	T	Astronomie.
Laporte	T	Physique générale et Radioactivité.
Janet	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Petit	T	Biologie maritime.
Queney	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
Gallien	T	Embryologie.
Eichhorn	T	Biologie végétale (P.C.B.).
de Cugnac		Biologie végétale (P.C.B.).
Mlle Cauchois	T	Chimie physique.
Thellier	T	Physique du Globe.
L'Héritier	T	Génétique.
Grivet	T	Radioélectricité.
Poncin	T	Mécanique des fluides.
Dubreil	T	Arithmétique et théorie des nombres.
Quelet	T	Chimie organique.
Cagniard	T	Géophysique appliquée.
Champetier	T	Chimie macromoléculaire.
Cuvillier	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
Jung	T	Pétrographie.
Trillat	T	Microscopie et diffr. électronique.
Wiemann	T	Chimie organique et structurale.
Jacquinot	T	Spectroscopie et Physique céleste.
Vassy		Physique de l'atmosphère.
Destouches		Théories physiques.
M. Pruvost	T	Géologie.
Amiel	T	Chimie générale (P.C.B.).
Hocart	T	Minéralogie.
J.-P. Mathieu	T	Physique (P.C.B.).
Couteaux	T	Biologie animale (P.C.B.).
May	T	Biologie animale (P.C.B.).
Choquet	T	Calcul différentiel et intégral.
Feldmann	T	Biologie (P.C.B.).
Guinier	T	Physique (P.C.B.).
Jost	T	Biologie (P.C.B.).
Fortet	T	Calcul des probabilités.
Schwartz	T	Méth. mathématiques de la Physique
Chouard	T	Physiologie végétale.
Malavard	T	Aviation.
Brelot	T	Calcul différentiel.
Normant	T	Chimie (P.C.B.).
Bénard		Chimie (P.C.B.).
Buvat		Botanique (E.N.S.).
Dugué	T	Statistiques mathématiques.
Geloso		Chimie (S.P.C.N.).
Soulairac	T	Psychophysiologie.
Ulrich	T	Physiologie végétale.
Maréchal	T	Optique théorique et appliquée.
Kirrmann	T	Théories chimiques.
Chadefaud		Botanique.
Destriau		Physique (N.P.C.).
Mlle Le Breton		Physiologie générale.
Salem		Mathématiques générales.
Lelong	T	Mathématiques générales.
Devillers	T	Anatomie et Histologie comparées.
Ehresmann	T	Topologie algébrique.
Françon	T	Physique (M.P.C.).
Glangeaud	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
Godement	T	Mathématiques (M.P.C.).
Pisot	T	Calcul des Probabilités.
E. Roch	T	Géologie.
Schatzmann		Astrophysique.
Termier	T	Paléontologie stratigra.
Zamansky	T	Mathém. générales.
Joliot	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
Lennuier	T	Physique (P.C.B.).
Rizet		Génétique.
Mme Tonnelat		Théories physiques.
Dixmier		Mathématiques (M.P.C.).
Souchay		Chimie (P.C.B.).
Aigrain		Physique (M.P.C.).
Brusset		Chimie (P.C.B.) gén.
M. Lévy		Physique théorique.
Lenormant		Physiologie.
Mme Chaix		Chimie biologique.
Mme Hurel-Py		Biologie vég. (P.C.B.).
Piaux		Chimie (P.C.B.).
Burn		Mécan. expér. des fluides.
Lederer	T	Chimie biologique.
Mme Dubreil-Jacontin	T	Mathématiques.
Mme Lelong-Ferrand	T	Mathématiques (E.N.S.).
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.).
Cotte	T	Physique (M.P.C.).
J. E. Dubois	T	Chimie.
Lamotte		Zoologie.
Michel	T	Chimie (P.C.B.).
Olmer	T	Énergétique générale.
Rouault	T	Physique. Enseig.
Gauthier	T	Mécanique appliquée.

Secrétaire Général..... Monier

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,
DIRECTEUR HONORAIRE DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE,
DIRECTEUR DES ÉTUDES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA FEMME

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'École Supérieure de Physique et Chimie de Paris, sous la direction de M. le Professeur G. Champetier.

Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour ses conseils précieux et sa bienveillante sollicitude.

Je voudrais aussi remercier particulièrement M. le Professeur R. Lucas, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et Directeur de l'École Supérieure de Physique et de Chimie.

J'adresse mes sincères remerciements à tous mes camarades de laboratoire avec qui j'ai eu de nombreuses et profitables discussions.

INTRODUCTION

Notre travail avait pour but la préparation et l'étude de la polymérisation de nouveaux esters non saturés de polyalcools et en particulier de la triéthanolamine. Ce trialcool a été employé presque uniquement jusqu'à présent en tant que base organique et le plus souvent à l'état de sel, mais la synthèse de ses esters est demeurée à peu près inexplorée.

Knorr (1) a préparé un tribenzoate assez impur à partir du chlorure de benzoyle par la méthode de Schotten Baumann. Le triacétate a été préparé par Jones et Bruns (2) par action du chlorure d'acétyle sur la triéthanolamine en solution dans le chloroforme. D'autre part, Brasseur et Champetier (3) ont polycondensé la triéthanolamine avec l'acide et l'anhydride phtalique, ainsi qu'avec l'acide adipique, et obtenu des composés macromoléculaires tridimensionnels.

Nous avons préparé trois catégories d'esters. La première est constituée par les triesters de la triéthanolamine avec des acides renfermant une seule double liaison : acides acrylique, méthacrylique, vinylacétique et crotonique (4). Elle appartient à la famille des dérivés vinyliques, et nous avons étudié les possibilités de réticulation par copolymérisation d'un monomère de ce type, le méthacrylate de méthyle, par ces esters non saturés.

La seconde catégorie comprend le trisorbate de triéthanolamine et le trisorbate de glycérol (5). Nous avions en vue initialement l'étude de leur polymérisation thermique, afin de la comparer avec celle des huiles siccatives dont le second est un modèle simplifié et dont le premier se rapproche beaucoup. Mais ceci nous a conduit à étudier la dimérisation thermique de deux sorbates monofonctionnels : le sorbate de méthyle et le sorbate de diéthylaminoéthanol.

Enfin, nous avons préparé un ester mixte, le monométhacrylate monosorbate d'éthylène glycol. Celui-ci, par copolymérisation de son groupement méthacrylique, permet d'obtenir un polymère linéaire renfermant des groupements sorbiques réactifs le long de la chaîne, ce qui donne la possibilité d'une réticulation en deux temps et permet d'envisager des réactions de greffage.

CHAPITRE PREMIER

Synthèse de quelques esters de polyalcools avec des acides non saturés.

Préparation de triesters de la triéthanolamine et d'acides monoéthyléniques.

A. — *Triacrylate de triéthanolamine.*

La méthode de préparation la plus simple est théoriquement l'estérification directe de l'alcool par l'acide acrylique :

$$3\ CH_2 = CH - COOH + N(CH_2CH_2OH)_3 \rightarrow N(CH_2CH_2OCOCH = CH_2)_3 + 3H_2O$$

En fait, il se forme d'abord un sel de l'acide avec la triéthanolamine. Nous avons constaté par ailleurs que la transposition du sel en ester avec élimination d'eau est possible, en particulier dans le cas des acides de l'huile de lin (résultats non publiés) et dans celui de l'acide éléostéarique (5), mais seulement à des températures supérieures à 180 °C (sous pression réduite). Ces températures sont plus élevées que la température de distillation de l'acide acrylique, et celui-ci supporte d'ailleurs difficilement sans polymérisation des températures supérieures à 100 °C. L'estérification directe est donc impraticable dans ce cas.

La préparation a été tentée par deux méthodes différentes. La première, par transestérification, n'a pas donné de résultats satisfaisants, alors que la seconde, par l'intermédiaire du chlorure d'acide, a permis de préparer le triacrylate.

1° *Réactions de transestérification.*

a) Catalyseurs acides.

Rehberg et Fisher (6) ont déjà préparé des acrylates de l'alcool butylique et d'autres alcools supérieurs par alcoolyse de l'acrylate de méthyle par l'alcool lourd. Les catalyseurs employés dans ces réactions sont en général des acides : acide sulfurique, acide *p*-toluène sulfonique. Des essais de transestérification de la triéthanolamine et de l'acrylate de méthyle avec des catalyseurs acides (acide chlorhydrique, acide sulfurique) ont rapidement montré que l'on n'obtient aucun résultat. Ceci n'est pas étonnant car ce sont les ions H^+ qui interviennent dans la catalyse, et ils sont ici bloqués par la fonction amine.

b) Catalyseurs basiques.

Nous avons formé dans le milieu réactionnel un alcoolate de triéthanolamine et de sodium, et opéré avec un gros excès d'acrylate de méthyle pour déplacer l'équilibre ainsi que pour permettre l'élimination de l'azéotrope méthanol-acrylate de méthyle.

Mode opératoire : A 25 g de triéthanolamine (1/6 mole), on ajoute 0,5 g de sodium (pour former environ 5 % d'alcoolate), le dissout au bain-marie, ajoute 0,5 g d'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation) et 90 cm³ d'acrylate de méthyle (1 mole, donc le double de la quantité théorique).

Par chauffage au bain-marie, l'azéotrope distille lentement à 60 °C environ. Au bout de 15 h de chauffage, il est passé environ la moitié de la quantité théorique pour la réaction complète. Le produit repris par l'éther est lavé plusieurs fois par une solution aqueuse de chlorure de sodium, afin d'éliminer la triéthanolamine libre et ses esters inférieurs. L'éther, puis l'acrylate de méthyle en excès, sont éliminés par distillation. Le résidu ne distillant pas à 150 °C sous 20 mm est constitué par un mélange complexe, ainsi que le montre l'analyse.

Analyse des fonctions.

La teneur en ester est obtenue par la méthode classique de l'indice de saponification.

La teneur en doubles liaisons est plus difficile à déterminer.

Le chlorure d'iode ne se fixe pas quantitativement sur les acryliques. Nous avons pensé utiliser pour les esters acryliques la méthode de fixation du brome indiquée par Lucas et Pressman (7) pour l'acide libre. Nous avons effectivement pu fixer le brome quantitativement sur l'acrylate de méthyle, en modifiant légèrement la méthode, mais sur les acrylates de triéthanolamine, la fixation n'est pas quantitative. Ceci s'explique vraisemblablement par le fait que l'addition s'effectue en milieu fortement acide : la salification de l'ester peut gêner la fixation du brome.

En définitive, nous avons dû utiliser l'hydrogénation quantitative, que nous avons effectuée en présence de Nickel Raney.

Mode opératoire : On dissout une prise de 0,2 g environ de produit dans 20 cm³ de benzène pur exempt de thiophène, et ajoute environ 0,2 g de nickel de Raney. Le récipient est agité par une machine à secousses et est en communication avec une burette graduée, l'ensemble de l'appareil étant rempli d'hydrogène. L'absorption est complète en 4 à 6 h. L'erreur est inférieure ou égale à 5 %.

Les valeurs de l'indice d'hydrogène et de l'indice de saponification de l'ester brut préparé par alcoolyse sont nettement inférieures à celles du triacrylate (voir tableau I) mais elles s'expliquent si l'on est en présence d'un ester mixte : la réaction d'alcoolyse se produirait en même temps qu'une addition de la fonction alcool sur la double liaison acrylique, pour donner un mélange du composé de formule

$$N\left\langle\begin{array}{l} CH_2CH_2OCH_2CH_2 - CO_2CH_3 \\ CH_2CH_2OCH_2CH_2 - CO_2CH_3 \\ CH_2CH_2O - COCH = CH_2 \end{array}\right.$$

et de dérivés voisins de formules analogues.

TABLEAU 1

	Indice de saponification — (IS)	Indice d'hydrogénation — (IH_2)
Triacrylate théorique.....	540	245
Acrylate obtenu par alcoolyse...	466	101
Triester résultant d'une addition sur la double liaison (Théorie)..	412	0

La fixation des alcools méthylique et éthylique sur les acrylates en présence d'alcoolate de sodium a en effet déjà été réalisée par Purdle et Marshall (8) ainsi que par Kœlsch (9). Rehberg, Dixon et Fisher (10) l'ont observée aussi avec des alcools plus lourds, la facilité d'addition diminuant quand la longueur de la chaîne augmente. Ces derniers auteurs, en chauffant plus longtemps en présence d'un excès d'alcool, ont d'ailleurs obtenu simultanément une alcoolyse de l'acrylate et une fixation de l'alcool sur la double liaison.

2° Préparation à partir du chlorure d'acryle.

La réaction du chlorure de l'acide acrylique avec un alcool donne l'ester de l'acide β-chloropropionique correspondant, l'acide chlorhydrique dégagé se fixant immédiatement sur la double liaison [Moureu (11)].

Rehberg, Dixon et Fisher (12) ont estérifié la fonction alcool de l'acide lactique par le chlorure d'acryle, en présence de carbonate de sodium qui fixe l'acide chlorhydrique dégagé. Comme nous voulons estérifier la triéthanolamine, la fonction amine présente nous servira de fixateur pour l'acide chlorhydrique.

Préparation du chlorure d'acryle.

L'acide acrylique a été préparé à partir de l'acrylate de méthyle par acidolyse avec l'acide formique (13). Pour passer au chlorure, deux méthodes ont été employées.

1° Action du trichlorure de phosphore sur l'acide au bain-marie, d'après Rehberg, Dixon et Fisher (12). Rdt = 55 à 60 %.

2° Action du chlorure de thionyle, une heure au bain-marie. Contrairement aux résultats négatifs de Stempel, Cross et Mariella (14), le rendement est en général de 40 à 45 %, à condition d'opérer avec du chlorure de thionyle fraîchement redistillé sur huile de lin. Avec un chlorure de thionyle plus ancien, les rendements baissent. Par contre, des rendements de l'ordre de 70 % ont été obtenus par deux fois, sans que les causes de cette irreproductibilité aient été élucidées.

Le point d'ébullition du chlorure d'acryle (E 140mm = 34°) varie considérablement en fonction de sa teneur en acide chlorhydrique dissous. Pour obtenir un chlorure incolore, il faut le distiller dans un appareil entièrement rodé. Le chlorure d'acryle est un lacrymogène puissant

Préparation du triacrylate.

Elle a été effectuée en trois étapes. Une solution de 1/10 mole de triéthanolamine (15 g) dans 50 cm³ de chloroforme anhydre exempt d'alcool, est refroidie dans la glace pour éviter la polymérisation ultérieure, et l'on verse progressivement en agitant 1/10 mole de chlorure d'acryle. Le chlorhydrate du monoacrylate de triéthanolamine $ClH, N(CH_2CH_2OH)_2CH_2CH_2 - OCOCH = CH_2$ se forme immédiatement avec un fort dégagement de chaleur, et cristallise dans la solution. L'acide chlorhydrique du sel est déplacé par une solution aqueuse de soude à 30 %. La solution chloroformique est décantée, séchée et traitée à nouveau pour 1/10 mole de chlorure, ce qui donne le chlorhydrate du diacrylate. Après déplacement de l'acide par la soude, une troisième opération identique aboutit finalement au triacrylate de triéthanolamine.

La distillation du triester brut est assez délicate, en raison du risque de polymérisation, et doit être conduite à une pression qui ne peut guère dépasser 2 mm de mercure et qui doit être bien plus faible si l'on veut avoir des rendements acceptables (Rdt max : 40 % à partir du chlorure). L'inhibiteur de polymérisation doit être suffisamment lourd pour rester dans le ballon à distiller. Celui qui a donné les meilleurs résultats est la phényl β naphtylamine. On obtient un liquide incolore $Eb_{1mm} = 170$ °C; $Eb_{0,1mm} = 123$ °C qui doit être conservé sous azote, car il jaunit à l'air, comme la plupart des esters de triéthanolamine, par suite de la formation d'oxydes d'amine.

Analyse :

	Indice de saponification —	Indice d'acide —	Indice d'ester —	C —	H —	N —
Théorie $C_{15}H_{21}O_5N$ ..	540	0	540	57,9	6,75	4,50
Trouvé	545	3	542	57	6,85	4,40

B. — *Triméthacrylate de triéthanolamine.*

Des tentatives d'alcoolyse du méthacrylate de méthyle ayant donné des résultats analogues à ceux obtenus dans le cas de l'acrylate, nous avons opéré aussi par l'intermédiaire du chlorure d'acide.

Préparation du chlorure de méthacryle.

Comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique a été obtenu par action de l'acide formique sur l'ester méthylique (13). L'acide, traité par le trichlorure de phosphore (12) donne le chlorure de méthacryle avec des rendements de 50 à 60 %. Une préparation avec le *p*-toluène sulfochlorure (15) a donné un rendement de 55 % en produit redistillé. Une préparation par le chlorure de thionyle, dans des conditions analogues à celles employées avec l'acide acrylique, a donné un rendement de 65 %.

Préparation du triméthacrylate.

Vraisemblablement par suite d'un empêchement stérique dû au groupement $- CH_3$, la réaction du chlorure de méthacryle $CH_2 = C(CH_3)COCl$ sur la triéthanolamine est bien moins rapide que celle du chlorure d'acryle. Pour que la réaction équimoléculaire, en solution chloroformique, soit à peu près complète, il faut, soit chauffer, ce qui entraîne une plus forte tendance à la polymérisation au cours de la préparation, soit, ce qui est préférable, laisser en contact douze heures environ à la température ordinaire.

L'acide chlorhydrique du chlorhydrate formé peut être déplacé, comme dans le cas de l'acrylate, par une solution aqueuse concentrée de soude, mais il faut opérer avec précautions et en refroidissant fortement, car la polymérisation se produit plus facilement que dans le cas de l'acrylate. Nous avons obtenu de meilleurs résultats en déplaçant l'acide chlorhydrique par un courant de gaz ammoniac sec, barbotant une heure environ dans la suspension de chlorhydrate dans le chloroforme. Il se forme un précipité de chlorure d'ammonium, que l'on essore. Le filtrat est additionné de la quantité équimoléculaire

de chlorure de méthacryle, on laisse en contact douze heures, à la température ordinaire, puis traite pour l'ammoniac comme ci-dessus. Une dernière opération identique donne la solution de triméthacrylate.

Il est extrêmement difficile de distiller ce dernier, la polymérisation se produisant le plus souvent avant que la distillation ait commencé. Quand on y parvient en utilisant comme inhibiteur le pyrogallol ou la phényl β naphtylamine, le rendement de la distillation est très faible. On obtient un liquide incolore, qui rougit lentement à l'air. $Eb_{1mm} = 175$ °C $Eb_{0,1mm} = 130$ °C.

Analyse :

	Indice de saponification	Indice d'acide	Indice d'ester	C	H	N
	—	—	—	—	—	—
Théorie $C_{18}H_{27}O_6N$	475	0	475	61,20	7,64	3,96
Trouvé	504	11	493	61,10	7,63	3,67

C. — *Trivinylacétate de triéthanolamine.*

Préparation du chlorure de vinylacétyle.

Nous sommes partis du bromure d'allyle (16) ou du chlorure d'allyle (17), qui, par réaction avec le cyanure cuivreux, donnent le cyanure d'allyle, ou nitrile vinylacétique. L'hydrolyse de ce dernier par l'acide chlorhydrique (Falaise et Froguier) (18) donne l'acide vinylacétique.

$$CH_2 = CH - CH_2Cl + Cu - C \equiv N \rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - C \equiv N + ClCu$$

$$CH_2 = CH - CH_2C \equiv N + 2H_2O + ClH \rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - CO_2H.. + ClNH_4$$

Son chlorure n'avait pas encore été préparé. Nous l'avons obtenu par réaction des quantités équimoléculaires d'acide et de chlorure de thionyle une heure au bain-marie. Rdt = 50 à 60 % en produit pur. $Eb_{760} = 99$ °C.

Préparation du trivinylacétate.

Les conditions opératoires sont identiques à celles qui ont permis d'obtenir le triacrylate. La réaction du chlorure sur la triéthanolamine est instantanée et exothermique. L'acide chlorhydrique est déplacé par la soude. La préparation est plus facile, car il n'y a pas de risque de polymérisation. On obtient un liquide incolore, qui jaunit à l'air. $Eb_{1mm} = 190$ °C. $Eb_{0,02mm} = 131$ °C.

Analyse :

	Indice de saponification	Indice d'acide	Indice d'ester	C	H	N
	—	—	—	—	—	—
Théorie $C_{18}H_{27}O_6N$	475	0	475	61,2	7,64	3,96
Trouvé	486	2	484	60,36	7,69	4

D. — *Tricrotonate de triéthanolamine.*

Préparation du chlorure de crotyle.

L'acide crotonique a été obtenu par oxydation du crotonaldéhyde selon la méthode de Délépine et Duchesne (19). Le chlorure de crotyle a été préparé par deux méthodes différentes. Celle de Autenrieth et Spiess (20) utilisant l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide solide, donne un chlorure de point d'ébullition 112-117 °C. Le point d'ébullition du chlorure obtenu est inférieur à celui du produit pur par suite de la présence de quantités importantes d'acide chlorhydrique dissous. La méthode de Launder, Jones et Mason (21) dans laquelle on fait réagir l'acide avec un léger défaut de chlorure de thionyle, donne un chlorure de point d'ébullition 120 °C (Rdt = 50 %).

Préparation du tricrotonate.

Elle est identique à celle de l'acrylate et du vinylacétate. On obtient un ester d'$Eb_{1mm} = 207$ °C. $Eb_{0,1mm} = 155$ °C.

Analyse :

	Indice de saponification	Indice d'acide	Indice d'ester	C	H	N
	—	—	—	—	—	—
Théorie $C_{18}H_{27}O_6N$	475	0	475	61,2	7,64	3,96
Trouvé	487	4	483	60,22	7,52	3,88

Préparation de triesters d'acides polyéthyléniques.

A. — *Trisorbate de triéthanolamine.*

Nous avons employé une méthode analogue à celle qui nous a servi à préparer le triméthacrylate de triéthanolamine. Mais lorsqu'on opère en solution dans le chloroforme ou le trichloréthylène, il se forme des dérivés chlorés difficiles à éliminer. Nous avons effectué la réaction dans le tétrahydrofuranne, bon solvant de la triéthanolamine et de ses esters.

Préparation du chlorure de sorbyle.

L'acide sorbique a tout d'abord été préparé par condensation du crotonaldéhyde avec l'acide malonique (22). Nous avons ensuite utilisé un acide commercial (Eastman Kodak).

Le chlorure a été préparé par action du pentachlorure de phosphore sur l'acide (23). La réaction se produit très rapidement lorsqu'on mélange intimement les deux solides dans un mortier. Il se dégage un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxychlorure de phosphore.

On sépare l'oxychlorure restant par distillation fractionnée et obtient le chlorure, liquide incolore, $Eb_{15} = 70$ °C, avec un rendement de 80 à 85 %.

Préparation du trisorbate.

Elle s'effectue dans un appareil entièrement rodé à agitation centrale.

Une solution de 1/2 mole (75 g) de triéthanolamine dans 400 cm³ de tétrahydrofuranne (tous deux redistillés et parfaitement secs) est refroidie dans un bain de glace, en atmosphère d'azote pur. On ajoute progressivement en agitant 1/2 mole (65,3 g) de chlorure de sorbyle. Il se forme des cristaux blancs de chlorhydrate de monosorbate de triéthanolamine, avec un fort dégagement de chaleur. On laisse en contact une heure, puis envoie un courant de gaz ammoniac sec par le tube barboteur, en continuant de refroidir et d'agiter. L'acide chlorhydrique est progressivement déplacé de son sel de triéthanolamine, et au bout d'une heure à une heure et demie, il s'est formé une suspension de chlorure d'ammonium dans une solution de monosorbate. On peut essorer le chlorure d'ammonium, ou plus simplement le laisser dans le mélange, ce qui évite les contacts avec l'air.

Avant les opérations ultérieures, il faut évaporer complètement le tétrahydrofuranne sous pression réduite, afin d'éliminer l'ammoniac qui y est très soluble. On réajoute ensuite 400 cm³ de tétrahydrofuranne, puis, dans les conditions déjà indiquées, 1/2 mole de chlorure de sorbyle. On laisse en contact 3 h avec agitation, et il se forme le chlorhydrate du disorbate. On opère avec celui-ci comme avec le chlorhydrate du monosorbate, après passage de l'ammoniac sec durant 1 h 30, on évapore le solvant, disperse le solide restant dans 400 cm³ de tétrahydrofuranne, additionne à nouveau du chlorure de sorbyle et laisse en contact trois heures.

Après un dernier déplacement de l'acide chlorhydrique par l'ammoniac et évaporation du solvant, le mélange est repris par l'eau et l'éther. Le chlorure d'ammonium se dissout dans l'eau, l'ester dans l'éther, et l'on essore un insoluble constitué par l'amide de l'acide sorbique. Par évaporation de la solution éthérée, on obtient environ 120 g de produit brut, mélange de di-et de triester.

Pour obtenir le triester pur, on recristallise dans le même poids d'acétone, à — 50 °C dans la carboglace.

Après 3 recristallisations, on obtient environ 65 g de triester pur. F = 49,5 °C.

	IS	IA	IE	C	H	N
Théorie $C_{24}H_{35}O_6N$	390	0	390	66,85	7,65	3,25
Trouvé	390	0	390	66,85	7,72	3,24

Le trisorbate de triéthanolamine est extrêmement oxydable, la présence de la fonction amine favorisant manifestement l'oxydation. Il faut le conserver sous vide en tubes scellés. La meilleure méthode pour éviter l'oxydation au cours des manipulations est d'effectuer celles-ci sur le produit fraîchement recristallisé, qui contient une assez forte proportion d'acétone adsorbée. Celle-ci, dont la tension de vapeur est élevée, empêche l'oxydation. On élimine l'acétone restant dans le tube à sceller, sous vide de la trompe à vapeur de mercure. Elle ne s'en va d'ailleurs complètement que si l'on fond le trisorbate.

B. — *Trisorbate de glycérol.*

Drinberg et Blagouravova (24) ont signalé une tentative de préparation de sorbates de glycérol par estérification directe. Ainsi que l'on pouvait s'y attendre, il se produit une polymérisation rapide à la température où l'estérification commence. Nous avons préparé le trisorbate de glycérol par deux méthodes, mais les rendements sont très faibles dans les deux cas.

1° Préparation à partir du chlorure d'acide.

Par action directe du chlorure d'acide sur le glycérol, il y a fixation importante d'acide chlorhydrique sur les doubles liaisons. Si l'on opère en présence de carbonate de sodium, la réaction de ce dernier avec l'acide chlorhydrique donne par décomposition de l'acide carbonique, de l'eau qui hydrolyse une partie du chlorure, et la substitution est insuffisante, même lorsqu'on emploie un excès de chlorure.

Nous avons obtenu de meilleurs résultats en opérant en présence de pyridine en excès (le double de la théorie par rapport au chlorure), et avec un excès de chlorure.

Mode opératoire: Dans un appareil identique à celui ayant servi à la préparation du trisorbate de triéthanolamine, en atmosphère d'azote pur, on mélange 0,1 mole de glycérol (9,2 g) avec 40 cm³ de pyridine et 150 cm³ de tétrahydrofuranne. On ajoute progressivement, en agitant vigoureusement, à la température de 0 °C, 0,45 mole de chlorure de sorbyle (excès de 50 %) et laisse en contact 5 h.

Le complexe chlorure d'acide-pyridine est détruit par 1 000 cm³ d'eau, et le mélange extrait à l'éther. L'évaporation de l'éther donne un produit brut huileux (IA = 100 IS = 450 environ) contenant de l'acide sorbique et des dérivés chlorés et pyridiniques, dont une partie cristallisée se sépare par filtration. On peut séparer une grande partie des impuretés restantes en les sublimant plusieurs heures à 110 °C sous 1/100 mm Hg. Il se produit en général une polymérisation partielle du résidu. Une extraction de ce dernier à l'éther permet d'obtenir les monomères restants IA = 60 IS = 430. Théorie pour le trisorbate IS = 449. Ceux-ci sont purifiés par plusieurs chromatographies dans l'éther éthylique sur alumine neutre. Nous avons utilisé l'alumine Prolabo, traitée à chaud par l'acide nitrique à 5 % pour éliminer tous les groupements — OH qui risquent d'hydrolyser les fonctions ester. On effectue la chromatographie d'une solution à 10 % dans l'éther anhydre, et réalise l'élution par l'éther.

Exemple d'une séparation.

indices 446
22

Produit brut → fraction 1 → fraction 1 → fraction 1 → fraction 1
→ fraction 2 → fraction 2 → fraction 2 → fraction 2
→ fraction 3 → fraction 3 → fraction 3 → fraction 3

indices 450
3

On obtient le trisorbate pur, cire jaune clair, ayant les caractéristiques suivantes:

	IS	IA	IE	C	H
Théorie $C_{21}H_{26}O_6$	449	0	449	67,4	6,95
Trouvé	449	1	448	67,4	7,09

2° Préparation par transestérification.

L'estérification directe n'est pas possible en raison de la température trop élevée qu'elle nécessite, mais on peut en général effectuer des transestérifications à des températures assez basses. Ceci nous a conduit à essayer la réaction entre le triacétate de glycérol et le sorbate de méthyle, en présence de méthylate de sodium. Elle se produit assez rapidement, vers 50 °C, pour les deux fonctions alcool primaire du glycérol, mais il n'en est pas de même pour la fonction alcool secondaire. Même à 80-90 °C, la réaction est très lente, et l'on doit l'interrompre avant qu'elle soit terminée, afin d'éviter la polymérisation du sorbate.

Mode opératoire (voir fig. 1): Les esters et le méthylate de sodium sont placés dans le ballon à trois tubulures de

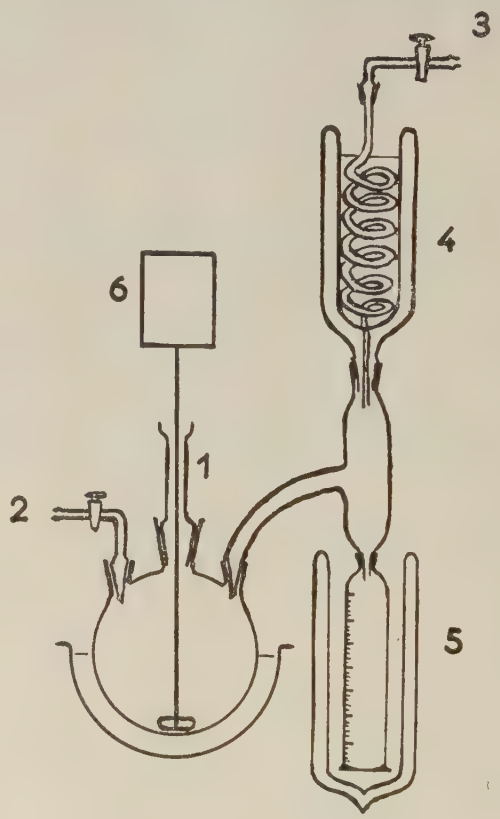


Fig. 1.

1 : joint rodé cyclindrique.
2 : robinet d'entrée d'azote;
3 : robinet de sortie d'azote et de prise de vide.
4 : réfrigérant serpentin refroidi par de la neige carbonique contenue dans le vase Dewar;
5 : éprouvette graduée refroidie dans un vase Dewar non argenté.
6 : moteur d'agitation.

500 cm³ de la figure 1. Le ballon est purgé par de l'azote pur au début et à la fin de l'opération. Le vase Dewar

entourant le serpentin réfrigérant est refroidi à — 50 °C par une solution alcoolique de carboglace. L'éprouvette graduée réceptrice est refroidie à — 60 °C dans le vase Dewar non argenté. Le joint rodé cylindrique assure une bonne étanchéité au cours de l'agitation sous vide.

Le ballon réactionnel, contenant 1 mole de sorbate de méthyle (126 g), 1/3 mole de triacétate de glycérol (72,7 g) et 1 g de méthylate de sodium fraîchement préparé et bien sec, est chauffé au bain d'eau. La réaction démarre quand la température de celui-ci atteint 40 °C, et devient rapide à 50 °C. L'acétate de méthyle formé, sous la pression de 20 mm de mercure assurée par une trompe à eau, distille du ballon réactionnel. Il est condensé en 4 et recueilli en 5. La lecture du volume recueilli indique l'avancement de la réaction.

Après 1 h à 50 °C, il est passé les 2/3 de l'acétate de méthyle théorique correspondant à la réaction totale, et résultant de l'estérification de deux fonctions alcool du glycérol par l'acide sorbique. Il s'agit certainement des deux fonctions alcool primaire, car la réaction se ralentit ensuite considérablement. La transestérification de la fonction alcool secondaire est beaucoup plus difficile. Par chauffage 1 h 30 à 60 °C, puis 1 h 30 à 80-90 °C, on transestérifie un peu plus de la moitié de la fonction restante, la réaction devenant de plus en plus lente.

La majeure partie du sorbate de méthyle n'ayant pas réagi est éliminée au bain d'eau à 80 °C sous le vide d'une pompe à palettes. La solution refroidie diluée dans l'éther est lavée par une solution aqueuse à 1 % d'acide chlorhydrique pour éliminer le méthylate, puis lavée deux fois à l'eau distillée. La solution décantée est séchée, l'éther évaporé. On peut éliminer une partie du sorbate de méthyle restant par chauffage au bain d'eau sous vide de trompe à vapeur de mercure, et l'on obtient le sorbate de glycérol brut sous forme d'une huile orangée très visqueuse IS = 474 (théorie pour le triester = 449. Théorie pour le diester = 552. Proportion de triester d'après l'indice de saponification = 65 %.

Purification de l'ester brut.

La seule méthode de purification vraiment efficace est la chromatographie, mais pour obtenir de bons résultats, il est préférable d'éliminer au préalable le sorbate de méthyle restant par une autre méthode. Celui-ci a en effet tendance à rester dans les fractions très insaturées, celles qui sont riches en trisorbate.

On peut, pour cela, extraire plusieurs fois sous azote le produit brut par de l'hexane chaud, qui dissout les fractions riches en sorbate de méthyle, alors que le trisorbate y est peu soluble. Il faut opérer avec beaucoup de précautions en évitant l'air et les températures trop élevées, sinon il se produit une polymérisation rapide avec prise en masse. L'indice de saponification est abaissé ainsi à 445 environ.

La chromatographie du produit purifié sur alumine, même lorsque celle-ci a été neutralisée avec soin par l'acide nitrique, n'a pas donné de bons résultats; l'ester est partiellement hydrolysé au cours de la chromatographie (IS s'abaissant à 400 environ; théorie = 449). Ceci est dû, soit à la qualité différente de l'alumine employée, soit au fait que lors de la précédente séparation (cas du produit préparé à partir du chlorure de sorbyle) la présence de composés acides empêchait cette hydrolyse.

Une bonne séparation a été obtenue avec un mélange de 2/3 de silice et de 1/3 de Clarcel (poudre de diatomées) comme aide de filtration, mais le passage est très lent. On récupère au maximum en produit pur 50 % de l'ester déjà purifié IS = 446 à 448; IA = O.

En conclusion, la seule préparation nous ayant fourni un triester d'acide diénique avec un rendement acceptable est celle du trisorbate de triéthanolamine à partir du chlorure de sorbyle. Nous avons pu ainsi préparer une quantité suffisante de ce triester pour en étudier la polymérisation.

Préparation du monométhacrylate-monosorbate d'éthylène glycol.

Deux méthodes de préparation ont été tentées. L'une par transestérification entre le diméthacrylate de glycol et le sorbate de méthyle, l'autre par réaction du monométhacrylate de glycol avec le chlorure de sorbyle. Dans les deux cas, on part d'un ester méthacrylique du glycol, aussi allons-nous examiner tout d'abord la préparation de ces esters.

1° Préparation des méthacrylates de glycol.

Le diméthacrylate de glycol peut être préparé par diverses méthodes : action du chlorure d'acide sur l'alcool, en présence de soude (25) synthèse de Reppe, à partir de l'acétylène, de l'oxyde de carbone et du glycol (26) estérification directe en présence de benzène (27). Mais la méthode la plus employée a été la transestérification entre le glycol et le méthacrylate de méthyle (28, 29, 30). Nous avons employé cette dernière méthode, en suivant le mode opératoire de White (29).

Mode opératoire : Chauffage au bain d'huile de 750 g de méthacrylate de méthyle, 100 g d'éthylène glycol, 50 g d'hydroquinone, 5 g d'acide sulfurique concentré. Le ballon est surmonté d'une colonne de 1 m de haut, à remplissage de grosses perles. Après 7 à 8 h de chauffage, il est passé 160 à 180 cm³ d'azéotrope méthanol-méthacrylate de méthyle (Eb = 65 °C). La température du bain passe de 145 °C au début à 151 °C à la fin de l'opération.

L'acide est neutralisé dans le ballon par du carbonate de sodium, on lave à l'eau et extrait à l'éther. L'éther et le méthacrylate de méthyle en excès sont chassés sous trompe à eau, et le résidu est distillé sous 5 mm. Le cœur du distillat (Eb = 100 °C) est redistillé et donne 30 g d'ester $Eb_{2\ 3mm}$ = 86-88 °C; n_D^{20} = 1,454; IS = 560; (théorie 565). Rendement global, environ 10 % par rapport au glycol mis en œuvre.

Le monométhacrylate de glycol n'avait semble-t-il jusqu'à présent jamais été préparé et isolé pur. Il se forme cependant au cours de la préparation du diméthacrylate en quantités appréciables, variables suivant le mode opératoire. On peut obtenir du monométhacrylate de glycol par redistillation des têtes de distillation obtenues dans la préparation du diméthacrylate par transestérification.

Afin d'obtenir par transestérification un meilleur rendement en monométhacrylate, et pour éviter la déshydratation entre deux fonctions alcool avec formation d'éthers polyglycoliques, nous avons utilisé l'acide *p*-toluène sulfonique comme catalyseur d'alcoolyse. Nous avons opéré avec un excès de méthacrylate de méthyle moins important que lors de la préparation du diméthacrylate mais nous avons observé qu'une diminution plus importante de cet excès n'améliore pas le rendement en monométhacrylate. L'important est de ne pas chauffer trop fortement. (La température dans le ballon ne doit pas dépasser 120 °C.)

Mode opératoire : 112 cm³ de glycol (2 moles) et 430 cm³ de méthacrylate de méthyle (4 moles), 30 g d'hydroquinone et 7 g d'acide *p*-toluène sulfonique sont chauffés au bain d'huile dont la température s'élève en 3 h de 150 à 170 °C. Il est alors passé 90 cm³ d'azéotrope.

Après neutralisation par le carbonate de sodium, lavage à l'eau et extraction à l'éther, on élimine l'éther et le méthacrylate de méthyle en excès sous trompe à eau. La distillation est terminée sous environ 2 mm : on recueille 40 g de monométhacrylate brut Eb = 80 °C; IS = 418.

Par redistillation, on obtient 30 g (Rdt = 12 %) d'ester de Eb_{1mm} = 68 °C; IS = 440; (théorie 431); n_D^{20} = 1,4520; IH_2 = 198 (théorie 195,5).

Remarque : Les valeurs de l'indice d'hydrogénation indiquées dans ce chapitre ont été déterminées par la méthode indiquée plus loin, hydrogénation en présence d'oxyde de platine.

2° Préparation du méthacrylosorbate de glycol par transestérification.

La réaction théorique est la suivante :

$$(CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CO_2CH_2)_2 + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO_2CH_3$$

$$\longrightarrow CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CO_2CH_3 + CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

Nous avons opéré dans l'appareil ayant servi pour la préparation du trisorbate de glycérol (voir fig. 1) et nous avons encore utilisé comme catalyseur de transestérification le méthylate de sodium. Le mode opératoire est analogue.

Cette réaction se caractérise par sa très mauvaise reproductibilité, en fonction en particulier de la pureté du diméthacrylate de glycol servant pour la préparation. Dans certains cas, aucune réaction ne se produit. Dans d'autres, elle est très lente : par exemple, 50 % du méthacrylate de méthyle correspondant à la réaction théorique s'est formé après 9 h de chauffage à 60-80 °C.

Enfin, la réaction peut aussi démarrer très rapidement vers 30 °C. Malheureusement, dans ce dernier cas, il se produit simultanément une polymérisation du mélange avec prise en masse vers la fin de la réaction, ceci même en présence d'inhibiteur de la polymérisation radicalique.

Les produits de la réaction ont donc pu être isolés soit dans le cas de réactions lentes et incomplètes, soit dans le cas de réactions rapides que nous avons arrêtées avant leur terme théorique. Dans les deux cas, les produits de la réaction semblent d'ailleurs très voisins.

Exemple 1. Réaction lente.

40 g de diméthacrylate de glycol (IS = 558), 26 g de sorbate de méthyle, et des traces d'hydroquinone sont mélangés en atmosphère d'azote dans le ballon de la figure 1. On ajoute 1 g de méthylate de sodium fraîchement préparé. Après 3 h de chauffage à 60-80 °C, on ajoute à nouveau 1 g de méthylate et chauffe 3 h à 80 °C. Il est alors passé 7 cm³ de méthacrylate de méthyle. Le produit du ballon est très visqueux. On l'extrait à l'éther, lave par de l'acide chlorhydrique à 4 %, décante, sèche sur sulfate de magnésium, évapore l'éther. L'opération est reprise le lendemain sur le résidu que l'on chauffe 3 h à 60-90 °C, en réajoutant une fois du méthylate de sodium en cours d'opération. Il passe 6 cm³ de méthacrylate de méthyle surtout durant les premières heures. On lave à nouveau la solution éthérée par l'acide chlorhydrique, sèche et évapore l'éther.

Le résidu est ensuite distillé, et l'on obtient

		E	p_{mm}	IH_2
1re fraction	7 g	30-50 °C	0,04	
2e fraction	12 g	70 °C	0,03	266
3e fraction	4 g	85-88 °C	0,02	311
Résidu	11 g			

La 2e fraction est très riche en diméthacrylate de glycol (IH_2 = 256) la 3e en méthacrylosorbate (IH_2 = 340).

La chromatographie du résidu indistillable donne deux fractions, IH_2 = 250 et IH_2 = 266, vraisemblablement des produits d'addition sorbate-méthacrylate (voir plus loin).

Exemple 2. Réaction rapide.

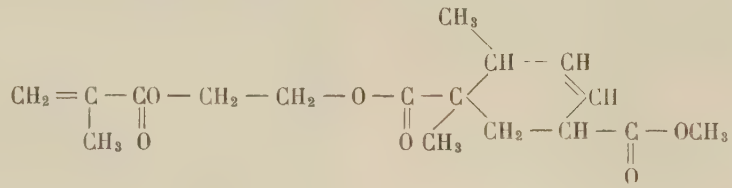
46 g de diméthacrylate de glycol (IS = 554), 30 g de sorbate de méthyle et 0,1 g de phényl β-naphtylamine sont additionnés de 0,8 g de méthylate de sodium fraîchement préparé. La réaction démarre quand la température du bain d'eau atteint 50 °C. En 30 mn, la température s'élève jusqu'à 68 °, et il est alors passé 19 g de méthacrylate de méthyle, soit 83 % de la théorie. La viscosité du mélange tend à croître rapidement; on arrête le chauffage, refroidit, ajoute 150 cm³ d'éther, 70 cm³ d'eau acidulée, décante, sèche et évapore l'éther sous vide de trompe à eau puis de trompe à vapeur de mercure.

Le produit brut (IH_2 = 240) est chromatographié avant distillation, car plusieurs tentatives de distillation de produit résultant de réactions rapides se sont terminées par une polymérisation totale.

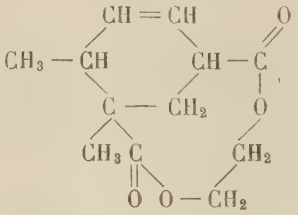
Par exemple, 20 g de produit brut dans 100 cm³ d'éther sont passés sur une colonne d'alumine de 35 cm.

On obtient :		IH_2	n_D^{20}
1re fraction	1,7 g	271	1,514
2e fraction	9 g	263	1,516
3e fraction	3,9 g	245	1,519
4e fraction (élution par l'acétone)	1,7 g		1,514

La fraction principale est donc constituée par un mélange assez pauvre en méthacrylosorbate de glycol (IH_2 = 263; théorie = 340). La faible valeur de l'insaturation, aussi bien du produit brut que des fractions, ne peut s'expliquer que par une réaction secondaire d'addition du type Diels-Alder, par exemple entre les doubles liaisons acryliques et sorbiques. On peut avoir une addition entre le diméthacrylate de glycol et le sorbate de méthyle, donnant le compose :



$I.H_2$ théorique : 157, ou une addition à l'intérieur d'une molécule de méthacrylosorbate de glycol, donnant :



IH_2 théorique : 114

ou encore d'autres dérivés d'IH_2 compris entre ces valeurs.

La spectroscopie dans l'ultraviolet confirme cette interprétation. La valeur de $\frac{D_{260\ m\mu}}{c}$ de la fraction 2 dans l'alcool est 19 200, alors que celle du méthacrylosorbate de glycol pur (obtenu par l'autre méthode, voir plus loin) est 28 400.

Ceci correspond par rapport à la théorie à une proportion de 67 % de groupements sorbiques dans la fraction 2. Or la valeur de l'indice d'hydrogénation (263) donne une

proportion de 58 à 66 % suivant la formule adoptée pour le composé d'addition.

Nous avons essayé de fractionner par distillation un mélange de 20 g de produits de même origine (fractions 2 de chromatographie IH_2 environ 260). Une première fraction d'environ 1 cm^3 passe à 80 °C sous 0,04 mm. ($IH_2 = 276$), il s'agit d'un mélange riche en diméthacrylate. Une deuxième fraction (environ 1 cm^3) a distillé vers 95 °C sous 0,02 mm ($IH_2 = 314$). C'est un mélange riche en méthacrylosorbate de glycol analogue à celui obtenu dans l'exemple I.

La température dans le ballon s'était alors élevée à 200 °C, et le résidu s'est pris en masse. Le rendement global de l'opération est donc presque nul.

En conclusion, la réaction de transestérification se produit en même temps qu'une réaction d'addition importante, et il est impossible d'obtenir des quantités appréciables de méthacrylosorbate de glycol par cette méthode

3° Préparation du méthacrylosorbate de glycol à partir du chlorure de sorbyle.

Le monométhacrylate de glycol est traité à froid, par le chlorure de sorbyle, en présence de pyridine destinée à fixer l'acide chlorhydrique.

La chromatographie d'une solution de 20 g dans 100 cm^3 d'éther, sur une colonne d'alumine, donne 3 fractions.

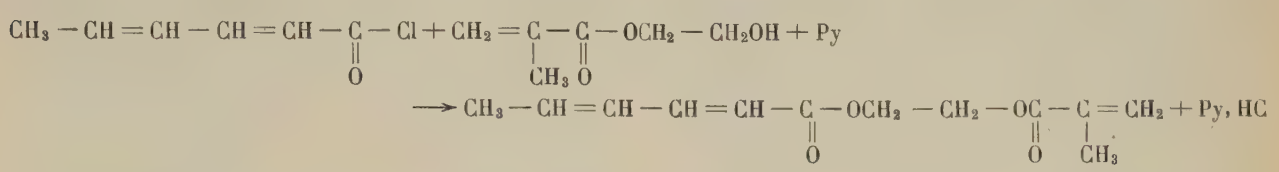
		n_D^{20}	IS	IA
1re fraction	13,4 g	1,5100	537	11
2e fraction	2,6 g	1,514		
3e fraction	0,3 g	1,537		

Par distillation de 30 g de la fraction 1, sous trompe à vapeur de mercure en présence de phényl β-naphtylamine, on obtient 3 fractions.

	Eb		n	IS	IA
1re fraction	70-86	6 g	1,4732	548	27
2e fraction	96-98	18 g	1,5043	502	7
3e fraction	115-150	1 g	1,522		

Une nouvelle chromatographie de 12 g de la fraction 2 de distillation donne

	1re fraction	2e fraction	3e fraction	4e fraction
	0,4 g	7,6 g	2,2 g	0,4 g
n_D^{20}.....	1,5005	1,5028	1,5036	1,505



Mode opératoire: Dans un ballon à trois tubulures à agitation centrale maintenu en atmosphère d'azote, on place un mélange de 50 g de monométhacrylate de glycol, 45 g de pyridine (excès de 50 % par rapport à la théorie), 100 g éther absolu et 1 g hydroquinone.

Le ballon est refroidi dans un mélange glace-sel, et l'on ajoute progressivement en agitant une solution de 60 g de chlorure de sorbyle (excès de 20 %) dans 50 cm^3 d'éther absolu. Il se sépare une phase visqueuse difficile à agiter. On laisse en contact 1 h, puis on ajoute de l'eau et de l'éther. La solution éthérée est décantée, lavée plusieurs fois à l'eau, séchée et évaporée. On obtient 53 g d'un liquide orangé IS = 562.

Purification du produit brut.

Elle est effectuée par chromatographie puis distillation.

Le mélange des 2e et 3e fractions est un méthacrylosorbate de glycol pratiquement pur, liquide mobile de couleur jaune.

Analyse:

	IS	IA	IE	C	H
Théorie	500	0	500	64,2	7,14
Trouvé	499	1	498	64,2	7,40

En résumé, la méthode de préparation partant du chlorure de sorbyle donne des rendements acceptables: 35 % à partir du monométhacrylate de glycol. Mais le rendement de la préparation de ce dernier demeure faible, en raison de la difficulté du fractionnement des mélanges de mono et de diméthacrylate de glycol.

CHAPITRE II

Copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec des triesters monoéthyléniques de la triéthanolamine.

Bien qu'ils renferment tous une double liaison par radical acide, les possibilités respectives de polymérisation des acrylates, crotonates et vinylacétates diffèrent totalement. Alors que d'une façon générale les esters acryliques et méthacryliques peuvent être polymérisés facilement, il n'a pas été possible de polymériser les vinylacétates et les crotonates. Par contre, on peut envisager dans leur cas des réactions de copolymérisation, et celles-ci ont été signalées par exemple pour certains esters crotoniques.

Nous avons effectué une étude comparée des possibilités de copolymérisation et donc de réticulation d'un monomère bien connu, le méthacrylate de méthyle, par l'acrylate, le vinylacétate et le crotonate de triéthanolamine. On peut envisager une utilisation de ces copolymères, comme d'ailleurs de tous les polymères tridimensionnels des esters de la triéthanolamine lorsque leur teneur en azote est suffisamment élevée, dans le domaine des échangeurs d'ions. Mais nous nous sommes bornés du point de vue quantitatif à des études de copolymérisation en présence de faibles quantités de triesters, car lorsque leur proportion est trop importante, il se forme très rapidement des polymères tridimensionnels insolubles difficiles à étudier.

On ne peut pas utiliser les peroxydes comme initiateurs de polymérisation, car ils réagissent avec la fonction amine des triesters en donnant des oxydes d'amine. L'azobisisobutyronitrile n'a pas cet inconvénient, mais la formation de bulles d'azote ne permet pas toujours d'obtenir des masses transparentes. Nous avons pour cette raison effectué des tentatives de copolymérisation en utilisant aussi comme initiateur un dérivé de l'acide sulfinique, la *p*-tolylhydroxyméthylsulfone $CH_3C_6H_4SO_2CH_2OH$.

A. — *Les dérivés sulfiniques comme initiateurs de polymérisation.*

Hagger (31) a signalé pour la première fois l'emploi de divers acides arylsulfiniques comme initiateurs de polymérisation du méthacrylate de méthyle à la température ordinaire. Dans une publication ultérieure (32) il a surtout étudié la polymérisation du monomère en mélange avec une poudre de polyméthacrylate de méthyle.

Bredereck, Bäder et leurs collaborateurs (33, 34) ont préparé de nombreux dérivés de l'acide sulfinique et ont étudié leur action sur la polymérisation de mélanges de monomère (stabilisé par l'hydroquinone) et de polymère contenant 1 % de peroxyde de benzoyle, dans des conditions voisines de celles indiquées par Hagger (32). Ils ont en particulier étudié l'action des benzène et *p*-tolylhydroxyméthylsulfone qui sont parmi les promoteurs les plus efficaces de la série. Comme dans les derniers travaux de Hagger, ces réactions ont été effectuées en présence de peroxyde de benzoyle résiduel, et il est impossible de déterminer le pourcentage de celui-ci intervenant dans la polymérisation.

Une étude cinétique plus détaillée de l'emploi de l'acide benzènesulfinique seul comme initiateur de polymérisation du méthacrylate de méthyle à 40 et 60 °C a été effectuée par Ynfiesta, Fontan, Yanes et Ruiz Sanchez (35). Ces auteurs ont constaté, comme l'avait déjà signalé Hagger, que l'air inhibe la polymérisation, et ont effectué celle-ci sous vide.

Nos premières tentatives de polymérisation du méthacrylate de méthyle par l'acide *p*-toluène sulfinique nous ont montré qu'il fallait, pour avoir une vitesse de polymérisation raisonnable à température ordinaire, opérer avec des concentrations en catalyseur supérieures à 1 % en poids. Or, l'acide *p*-toluène sulfinique (comme les autres acides sulfiniques) est peu soluble dans le méthacrylate de méthyle et encore moins dans la solution de polymère. Il précipite donc au cours de la polymérisation, les résultats obtenus ne sont pas reproductibles et l'on obtient des polymères plus ou moins opaques.

Ceci nous a conduit à utiliser un dérivé sulfinique plus soluble, comme la *p*-toluène hydroxyméthylsulfone déjà employée par Bredereck et Bäder pour la polymérisation des mélanges avec le polymère. Nous avons constaté que, même seul, ce composé amorçait aussi la polymérisation.

Préparation de la p-toluène hydroxyméthylsulfone.

Nous avons suivi la méthode de E. V. Meyer (36) par addition du formol sur l'acide sulfinique.

On part initialement du *p*-toluène sulfochlorure.

La suite des réactions est la suivante :

$$2\ CH_3C_6H_4 - SO_2Cl + {}_2Zn \rightarrow [CH_3 - C_6H_4 - SO_2]_2Zn + ZnCl_2$$

$$[CH_3 - C_6H_4 - SO_2]_2Zn + CO_3Na_2 \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - SO_2Na,\ 2H_2O + CO_3Zn.$$

$$CH_3 - C_6H_4 - SO_2Na + ClH \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - SO_2H + ClNa$$

$$CH_3 - C_6H_4 - SO_2H + CH_2O \rightarrow CH_3 - C_6H_4 - SO_2CH_2OH$$

$$F = 95\ ^oC.$$

Copolymérisation. Mode opératoire.

La polymérisation du méthacrylate seul comme celle des copolymères préparés ensuite a été réalisée de la façon suivante :

Du méthacrylate de méthyle fraîchement redistillé (Eb = 100 °C) est introduit dans un tube à essais contenant le catalyseur et éventuellement l'autre monomère. Le tube est plongé dans l'air liquide; il est scellé sous le vide de la trompe à vapeur de mercure. On a opéré en général sur des séries de 6 tubes vidés simultanément.

La polymérisation est ensuite effectuée durant des temps variables dans un thermostat, en général à 30 °C dans le cas de l'amorçage par la sulfone. Les essais ont été effectués à partir de 10 g de mélange. Le taux de conversion indiqué plus loin est le poids en grammes du polymère obtenu.

Résultats généraux des polymérisations en présence de sulfone.

La sulfone est parfaitement soluble dans le monomère pour les concentrations employées (jusqu'à 5 %) et ne reprécipite pas au cours de la polymérisation. Elle a l'avantage de ne pas réagir avec les fonctions amine pour donner des réactions colorées, et l'on peut obtenir de cette manière des polymères et des copolymères de méthacrylate de méthyle parfaitement transparents et incolores par polymérisation à des températures comprises entre 0 et 60 °C. Elle a sur l'azobisisobutyronitrile l'avantage de ne pas donner de bulles gazeuses et de pouvoir être utilisée à plus basse température.

Malheureusement, la sulfone ne permet pas une étude précise de la copolymérisation, car il se produit des réactions de branchement pouvant aboutir à la formation d'un réseau tridimensionnel avec le méthacrylate de méthyle seul. Ces réactions de branchement sont d'autant plus marquées que l'on opère à des températures plus élevées. A 30 °C, on peut obtenir après 24 h de polymérisation un polyméthacrylate de méthyle encore partiellement soluble. Si la polymérisation est effectuée à 60 °C, il est entièrement réticulé. Nous donnerons plus loin un exemple de tentative de copolymérisation méthacrylate de méthyle-vinylacétate de triéthanolamine amorcée par la sulfone.

B. — *Copolymérisation méthacrylate de méthyle-triacrylate de triéthanolamine.*

Les polymérisations ont été amorcées par 0,5 % en poids d'azobisisobutyronitrile. Elles étaient effectuées dans des tubes scellés sous vide poussé (voir plus haut) et dans un thermostat à 50 °C.

Dès que l'on opère avec des quantités d'acrylate de triéthanolamine supérieures à 1 %, on obtient rapidement un polymère réticulé insoluble. Nous avons opéré avec 1 % de triacrylate en poids avec des temps de polymérisation variables. Chaque essai de copolymérisation était accompagné d'un témoin renfermant du monomère de même provenance (redistillé 2 fois Eb = 100 °C) et l'initiateur seul. Ce témoin était retiré du bain et traité simultanément au copolymère, de façon à permettre une comparaison rigoureuse des taux de conversion et des degrés de polymérisation (DP)

Le taux de conversion a été obtenu par précipitation par le méthanol du polymère en solution acétonique. Le DP a été suivi par la viscosité intrinsèque. Celle-ci a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre type Oswald dans un thermostat à 25 °C. Quatre-vingt milligrammes environ de polymère sont dissous dans 25 cm³ de benzène.

Le temps d'écoulement est déterminé sur une prise de 20 cm³ qui est ensuite diluée successivement à 25, 30, 40 et 50 cm³. On obtient la viscosité spécifique pour chaque concentration, et la viscosité intrinsèque par extrapolation pour $c = 0$.

$$[\eta] = \lim_{(c \to 0)} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \lim_{(c \to 0)} \frac{T - T_0}{T_0 c}$$

T_0 et η_0 : temps et viscosité pour le solvant.

Les résultats sont indiqués dans le tableau II, ainsi que les poids en grammes de polymère obtenu.

Le copolymère obtenu après 1 h à 50 °C contenait une faible quantité de microgel insoluble, qui a été séparé par centrifugation et filtration (0,03 g sur 0,71 au total). La viscosité intrinsèque a été mesurée sur les 0,68 g restant.

TABLEAU II

Temps de polymérisation	1 h à 50 °C		1 h 15 à 50 °C		1 h 30 à 50 °C	
	Poids de polymère	[η]	Poids de polymère	[η]	Poids de polymère	[η]
—	—	—	—	—	—	—
Méthacrylate de méthyle seul (MAM)	0,78	1,86	1,04	2,33	1,41	3,21
MAM + 1 % AT	0,71	2,20	0,88	2,90	gel	gel

Il en est de même pour le copolymère obtenu après 1 h 15 qui contenait 0,1 g de microgel sur un total de 0,88 g. Le copolymère obtenu après 1 h 30 était entièrement gélifié et n'a pu être dissous dans l'acétone.

Ces résultats indiquent un certain ralentissement de la réaction en présence de l'acrylate de triéthanolamine. Pour un taux de conversion légèrement inférieur, la viscosité intrinsèque du copolymère supposé est toujours nettement plus élevée que celle du témoin. Dans le cas du polyméthacrylate de méthyle, on sait que le DP et donc la viscosité intrinsèque croissent en même temps que le taux de conversion. D'autre part, à poids moléculaire égal, la viscosité intrinsèque d'un polymère branché est plus faible que celle d'un polymère linéaire. La valeur plus élevée de la viscosité intrinsèque dans le cas du copolymère indique donc nettement dans ce cas l'existence d'une copolymérisation avec branchements. Cette copolymérisation conduit d'ailleurs rapidement à la formation d'un réseau tridimensionnel insoluble.

C. — *Copolymérisation méthacrylate de méthyle-trivinylacétate de triéthanolamine.*

1) Par l'azobisisobutyronitrile. — La copolymérisation a été réalisée dans des conditions identiques à la précédente. Deux séries d'expériences ont été effectuées à 50 °C, durant 1 h 30 et 3 h 30, et donnent des résultats analogues. Nous n'avons porté dans le tableau III qu'une seule série de résultats. La réticulation est beaucoup moins rapide que dans le cas du triacrylate, mais elle se produit avant la conversion totale, même pour une proportion de vinylacétate de 1 %.

La présence de 1 % de vinylacétate diminue légèrement la viscosité intrinsèque du polymère, et cette influence est encore plus notable pour une concentration de 5 %. On ne peut en tirer de conclusions quant à la variation du degré de polymérisation, car la présence de branchements diminue la viscosité intrinsèque. Tout ce que l'on peut dire est que ces résultats, contrairement au cas du triacrylate, n'indiquent pas nettement l'existence d'une copolymérisation avec branchements.

TABLEAU III

Temps de polymérisation	1 h à 50 °C		1 h 30 à 50 °C		3 h 30 à 50 °C	
	Poids de polymère	[η]	Poids de polymère	[η]	Poids de polymère	[η]
—	—	—	—	—	—	—
Méthacrylate de méthyle seul (MAM)	0,69	1,42	2,94	2,08	9,3	2,16
MAM + 1 % VT	0,69	1,40	3,10	1,93	gel	
MAM + 5 % VT			2,65	1,71	gel	

La diminution de viscosité intrinsèque est peut-être due à des désactivations de chaînes croissantes par réaction de transfert sur les groupements vinylacétiques, analogues aux réactions de transfert classiques sur les groupements allyle.

$$-\underset{\underset{CO_2CH_3}{|}}{CH^*} + CH_2 = CH - CH_2 - CO_2T \rightarrow$$

$$-\underset{\underset{CO_2CH_3}{|}}{CH_2} + CH_2 = CH - CH^* - CO_2T$$

La réticulation finale implique l'inclusion de groupements vinylacétiques dans les chaînes polyméthacryliques, donc l'existence d'une certaine copolymérisation, mais celle-ci doit être peu importante. On ne constate en effet à aucun moment une augmentation de la viscosité intrinsèque, qui serait la conséquence d'une copolymérisation notable, comme dans le cas de l'acrylate.

La formation d'un réseau tridimensionnel doit être attribuée en partie à cette copolymérisation, mais il est fort possible que des réactions de terminaison de chaînes

$$-\underset{\underset{CO_2CH_3}{|}}{C^*H} + CH_2 = CH - C^*H - CO_2T$$

$$\rightarrow -\underset{\underset{CO_2CH_3}{|}}{CH} - \overset{\overset{CO_2T}{|}}{CH} - CH = CH_2$$

croissantes sur les radicaux vinylacétiques, ou des réactions de recombinaison de ces mêmes radicaux, interviennent elles aussi dans la réticulation.

2) Par la *p*-toluènehydroxyméthylsulfone. — La polymérisation a été effectuée par 2 % de sulfone, à 30 °C, en présence de 1 et de 5 % de trivinylacétate, voir tableau IV.

TABLEAU IV

Temps de polymérisation	3 h. à 30 °C Poids de polymère	[η]	4 h. 30 à 30 °C Poids de polymère	[η]
—	—	—	—	—
MAM seul	0,37	3,17	0,51	3,29
MAM + 1% VT	0,70	1,68	1,01	1,89
MAM + 5% VT			1,09	1,74

TABLEAU V

Temps de polymérisation	1 h à 50 °C Polymère	[η]	1 h 30 à 50 °C Polymère	[η]	24 h à 60 °C Polymère	[η]
—	—	—	—	—	—	—
MAM seul	0,65	1,54	1,05	1,65	près de 100 %	4,28
MAM + 1 % CT	0,65	1,52	1,01	1,52	—	3,90
MAM + 5 % CT			0,94	1,50	—	1,50

La présence de vinylacétate augmente considérablement le taux de conversion, contrairement à ce qui se passait avec l'azobis comme initiateur, ce qui semble indiquer une action de cocatalyse entre la sulfone et l'amine. D'autre part, la viscosité intrinsèque diminue plus nettement que dans le cas de l'amorçage par l'azoïque, et d'autant plus que la proportion de vinylacétate est plus élevée, ce qui est sans doute lié au même phénomène : une plus grande quantité de radicaux formés en un temps donné conduit à un abaissement du degré de polymérisation. Tout ceci montre qu'il est difficile de faire une étude de la polymérisation de dérivés contenant des fonctions amine en utilisant la sulfone comme initiateur, car d'autres facteurs mal définis interviennent dans la réaction de polymérisation.

D'autres polymérisations amorcées par la sulfone et effectuées à 60 °C au lieu de 30 °C, ont toujours donné un gel, même pour le méthacrylate de méthyle seul, ce qui indique des réactions de branchement importantes à cette température. Ces réactions de branchement interviennent probablement aussi, à un degré moindre, à 30 °C.

D. — *Copolymérisation méthacrylate de méthyle-tricrotonate de triéthanolamine.*

La polymérisation a été réalisée à 50 et 60 °C en présence de 0,5 % d'azobisisobutyronitrile (Tableau V).

Le taux de conversion est très légèrement diminué par la présence du crotonate. L'abaissement de la viscosité intrinsèque, peu important pour les faibles taux de conversion, l'est beaucoup plus pour les conversions totales. Comme la vitesse de polymérisation est pratiquement inchangée, cet abaissement du degré de polymérisation est vraisemblablement dû à des réactions de transfert.

A la différence du vinylacétate, on n'obtient jamais de réticulation, ce qui semble indiquer l'absence de copolymérisation.

Absorption dans l'infrarouge.

Nous avons tenté d'observer l'inclusion des triesters de triéthanolamine dans les polymères par l'absorption dans l'infrarouge. Les bandes amine tertiaire sont peu intenses, et la proportion de triester liée éventuellement au polymère est très faible. Ceci explique que nous n'ayons observé aucune variation significative du spectre d'absorption des copolymères par rapport à celui du polyméthacrylate de méthyle, même dans le cas du copolymère méthacrylate-acrylate de triéthanolamine, où la copolymérisation est certaine.

E. — *Conclusion.*

Dans les trois cas, on observe un faible ralentissement, du même ordre de grandeur, de la vitesse de polymérisation : ce ralentissement (qui dans le cas de l'emploi de la sulfone se transforme en une accélération) est probablement dû à la présence des groupements amine. Les autres observations diffèrent dans chaque cas et indiquent :

1° Dans le cas de l'acrylate, une copolymérisation. L'inclusion des groupements acryliques dans le polymère se traduit par une augmentation notable de la viscosité intrinsèque du polymère. La réticulation se manifeste à des taux de conversion très bas (microgel pour 7 % de conversion) et conduit à la formation d'un gel insoluble pour un taux de conversion voisin de 14 %.

2° Dans le cas du crotonate, il ne se produit jamais de réticulation, ce qui semble montrer l'absence totale de copolymérisation.

3° Dans le cas du vinylacétate, on aboutit à un réseau tridimensionnel, mais pour des taux de conversion bien plus élevés que dans le cas du triacrylate. Une certaine copolymérisation doit se produire, complétée vraisemblablement par des réactions de transfert, suivies de branchements par recombinaison.

CHAPITRE III

Polymérisation thermique des esters de l'acide sorbique.

A. — *Introduction.*

De très nombreuses études ont été effectuées sur la polymérisation thermique des triesters d'acides polyinsaturés, constituants principaux des huiles siccatives, mais la théorie de cette polymérisation est toujours assez controversée, à notre avis pour les raisons suivantes.

1° La plupart des études ont été entreprises sur l'huile de lin, mélange complexe de triglycérides des acides linolénique, linoléique, oléique et de divers acides saturés.

2° Les acides polyinsaturés en question renferment des doubles liaisons non conjuguées. Il se produit une conjugaison de ces doubles liaisons en même temps que la polymérisation, cette conjugaison étant d'ailleurs considérée en général comme le prélude indispensable à la polymérisation.

3° Des réactions secondaires, en particulier des réactions de transestérification et des réactions de dégradation, interviennent d'une façon importante au cours de la polymérisation. Celle-ci est en effet effectuée aux environs de 300 °C.

4° Les méthodes analytiques ayant permis de suivre la variation de l'insaturation (indice d'iode, absorption dans l'ultraviolet) sont trop souvent sujettes à des erreurs importantes.

Toutes ces raisons rendent l'étude cinétique extrêmement difficile. Nous avons discuté par ailleurs (37, 38) les diverses interprétations des résultats. On a cherché à simplifier le problème en étudiant la dimérisation des monoesters purs : linoléate et linolénate de méthyle par exemple. Les renseignements que l'on peut en tirer sont plus précis, mais les points 2°, 3° et 4° rendent toujours l'étude de ces réactions difficiles, et les diverses écoles n'ont pu encore parvenir à un accord sur le mécanisme exact de cette polymérisation. D'autre part, des réactions telles que les réactions intramoléculaires (c'est-à-dire à l'intérieur des glycérides) ne peuvent naturellement entrer dans le cadre des études sur les monoesters.

Certains auteurs ont cependant réalisé des études cinétiques, sur les glycérides comme sur les mono-esters. En particulier, Berger (39) a trouvé une réaction du 1er ordre pour la polymérisation des huiles à doubles liaisons non conjuguées. Il explique le résultat en admettant que la réaction d'isomérisation (monomoléculaire) commande la vitesse de réaction. L'ordre de la polymérisation des huiles conjuguées (Huile de Bois de Chine) est intermédiaire entre 1 et 2. Il y aurait concurrence entre une réaction monomoléculaire (cyclisation à l'intérieur du reste éléostéarique) et une réaction bimoléculaire (addition du type Diels Alder entre deux molécules).

D'après Paschke et Wheeler (40, 41), la polymérisation du linoléate de méthyle non conjugué est monomoléculaire : le linoléate non conjugué réagit avec le linoléate conjugué formé par isomérisation et dont la concentration est constante par suite de l'établissement d'un état stationnaire. Pour le linoléate conjugué, l'ordre est compris entre 1,2 et 1,5 : l'explication est identique à celle donnée par Berger.

Récemment, Rushman et Simpson (42), effectuant une étude cinétique plus précise du début de la réaction, trouvent pour le linoléate de méthyle une réaction de dimérisation du 2e ordre. La réaction d'isomérisation serait elle aussi du 2e ordre. D'autre part, la dimérisation aurait une vitesse initiale finie, ce qui ne cadre pas avec la théorie de l'isomérisation préalable.

Enfin, d'après Paschke et Wheeler (43), la réaction de dimérisation du linolénate de méthyle non conjugué changerait d'ordre suivant la température : du 1er ordre à 270 °C, elle passerait au 2e ordre à 290 °C. Il est difficile de tirer des conclusions de tous ces résulats plus ou moins contradictoires. En outre, et cela peut sembler étonnant, l'étude de la polymérisation des triesters et même des mononoesters d'acides possédant des doubles liaisons conjuguées, dont le mécanisme est fort probablement plus simple que celle des esters non conjugués, est beaucoup moins avancée que celle de ces derniers.

Nous avons pensé que l'étude de la polymérisation d'un triester pur d'un acide diénique conjugué, de possibilités réactionnelles limitées, pourrait donner des indications précieuses sur le mécanisme de polymérisation des triglycérides. Nous avons choisi l'acide sorbique en raison de sa structure simple et de sa relative facilité d'obtention. De plus, les esters sorbiques se polymérisant à une vitesse appréciable à partir de 140 °C environ, les réactions de dégradation pouvaient être espérées peu importantes. La transestérification doit elle aussi être assez ralentie. Enfin, la structure simple de l'acide sorbique ne se prête pas apparemment à des réactions de cyclisation.

Aucune étude cinétique de la polymérisation des esters sorbiques n'avait jusqu'à présent été entreprise. Une étude des dimères résultant de la polymérisation du sorbate de méthyle a été effectuée par Wheeler (44) qui a montré qu'ils étaient essentiellement le résultat d'une addition de Diels Alder entre deux molécules de sorbate. Les composés résultant de l'addition sur la double liaison en $\alpha\beta$ du carbonyle ont été identifiés avec certitude, et il y a de fortes présomptions en faveur de la présence des composés dans lesquels la double liaison en $\gamma\delta$ a servi de diénophile.

Dans le cas du triester sorbique, nous pouvions donc espérer vérifier si la réaction de polymérisation correspondait au schéma d'une simple réaction de Diels Alder entre deux groupements conjugués appartenant à deux molécules différentes, ou bien si, même dans ce cas simple, d'autres réactions intervenaient : réactions intramoléculaires, additions autres que du type Diels Alder. Malheureusement, la gélification du trisorbate de triéthanolamine par formation d'un réseau tridimensionnel se produit pour un degré d'avancement de la réaction très peu élevé, de l'ordre de 7 à 10 % seulement, et les valeurs de l'avancement de la réaction obtenues entre le début de la polymérisation et le point de gel ne sont pas assez précises pour permettre une étude cinétique. La polymérisation en solution peut être envisagée, afin de retarder la gélification, mais des essais de polymérisation du sorbate de diéthylaminoéthanol en solution dans l'huile de vaseline ont montré que la précision de la mesure de l'avancement de la réaction demeure insuffisante.

Nous avons tenté de tourner la difficulté, et d'obtenir tout au moins l'ordre de la réaction de dimérisation et une valeur approximative de l'énergie d'activation, en étudiant la polymérisation du sorbate de diéthylamino-éthanol $CH_3 — CH = CH — CH = CH — CO_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, monofonctionnel mais de formule voisine du sorbate de triéthanolamine. Nous avons aussi comparé sa polymérisation avec celle du sorbate de méthyle.

Technique de polymérisation des sorbates.

Elle a été effectuée en tubes scellés, dans un thermostat à ± 0,2 °C. La polymérisation du sorbate de triéthanolamine a toujours été faite sous vide : le poids moléculaire du trisorbate est suffisamment élevé pour que sa tension de vapeur soit très faible. Par contre, pour le sorbate de diéthylaminoéthanol, dont nous avions entrepris les polymérisations sous vide en tube scellé, nous avons remarqué un léger reflux du produit, ce qui ralentit la vitesse et fausse la valeur de l'énergie d'activation. Toutes les polymérisations dont les résultats cinétiques seront donnés par la suite ont donc été effectuées en atmosphère d'azote pur. Il en est de même pour le sorbate de méthyle. Les polymérisations effectuées sous vide nous ont permis cependant de constater qu'il n'y a pas de différence apparente de mécanisme que l'on opère sous vide (donc en absence rigoureuse d'oxygène) ou sous atmosphère d'azote pur, qui peut toujours en contenir des traces.

Dans le cas du sorbate de triéthanolamine, le produit est recristallisé deux fois dans l'acétone avant d'être introduit dans les tubes à sceller (tubes à essais pyrex de diamètre 18 mm). Il est mis sous vide de la trompe à vapeur de mercure et fondu à 50 °C sous vide, afin d'éliminer l'acétone résiduelle qui ne part jamais complètement sans cette précaution. On scelle ensuite immédiatement. Le sorbate de diéthylaminoéthanol ou le sorbate de méthyle purs sont distillés à nouveau sous trompe à vapeur de mercure directement dans le tube à sceller. On remplit une fois d'azote, vide à nouveau, remplit et scelle sous azote.

B. — *Mesure de l'avancement de la réaction*

L'indice d'iode, mesuré par fixation du chlorure d'iode, qui a été la méthode la plus employée pour la mesure de l'insaturation des huiles siccatives à doubles liaisons non conjuguées et de leurs polymères, ne peut être utilisé ici, car les doubles liaisons conjuguées ne fixent pas quantitativement le chlorure d'iode. D'ailleurs, on a beaucoup discuté la valeur exacte des indices d'iode même pour les polymères d'huiles non conjuguées. Deux autres méthodes s'offraient à nous pour déterminer l'insaturation, et leur recoupement peut d'ailleurs indiquer si le mécanisme envisagé pour la polymérisation est exact.

1° La fixation d'hydrogène, qui donne l'insaturation totale.

2° La spectrophotométrie dans l'ultraviolet, qui donne l'insaturation conjuguée (bande vers 260 mμ).

Si le mécanisme de polymérisation est une addition de Diels Alder entre deux molécules de sorbate, on doit avoir la relation :

Perte d'insaturation conjuguée = 2 fois la perte d'insaturation totale.

A première vue, la précision relative des mesures obtenues par spectrophotométrie doit être plus grande. En fait, l'expérience montre qu'il n'en est rien, et que la reproductibilité est meilleure par absorption d'hydrogène, surtout en ce qui concerne le sorbate de diéthylaminoéthanol. La reproductibilité sur une mesure d'hydrogénation s'obtient à environ 1 % près, et ce n'est pas toujours le cas avec le spectrophotomètre utilisé (Beckman modèle DU). Mais la raison principale est surtout l'extrême oxydabilité du sorbate de triéthanolamine et surtout du sorbate de diéthylaminoéthanol. Cette oxydation en cours de pesée, inévitable malgré les précautions prises, car on opère sur de très petites quantités de produit, perturbe le spectre beaucoup plus que la valeur de l'indice d'hydrogénation. Les pesées et les dilutions de produit destiné à la spectroscopie ont toujours été effectuées en atmosphère d'azote, sauf durant les temps très cours nécessaires aux transvasements. On pèse environ 0,08 g de produit, on le dissout dans 50 cm³ de solvant et dilue par 10 trois fois successivement pour avoir une densité optique convenable.

Appareil d'hydrogénation.

La technique d'hydrogénation que nous avions utilisée dans le cas des acrylates de triéthanolamine ne donne pas une précision suffisante pour une étude cinétique. Nous avons effectué l'hydrogénation quantitative par le catalyseur d'Adams, PtO_2, H_2O, selon une technique voisine de celle indiquée par Pack, Planck et Dollear (45).

L'appareil, à joints rodés, est constitué par un erlenmeyer dont le contenu est chauffé et agité par un agitateur magnétique chauffant, par deux robinets permettant la purge et l'entrée d'hydrogène, une burette graduée de 100 cm³ et de 50 cm de long, avec son vase à niveau, tous deux remplis de mercure. Enfin, un manomètre permet d'égaliser la pression interne et la pression atmosphérique.

L'hydrogénation est effectuée durant une heure à 60 °C. On opère sur 200 à 400 milligrammes de produit, en présence d'environ 10 % de catalyseur. En fait, toutes les opérations ont été effectuées en présence de vingt cinq milligrammes de catalyseur et avec 20 cm³ d'acide acétique comme solvant. Une absorption témoin en absence de produit à hydrogéner est effectuée périodiquement, et chaque fois que l'on change de flacon de catalyseur ou d'acide acétique. L'absorption due au produit est la différence entre l'absorption totale et celle du témoin.

Les résultats ont été exprimés en indice d'hydrogénation IH_2 dont la valeur est identique à l'indice d'iode théorique du composé insaturé.

$$IH_2 = \frac{n - n'}{22\,400} \times \frac{273}{T} \times \frac{1}{p} \times 254 \times 100$$

La correction de variation de pression atmosphérique est en général négligeable.

Comparaison des résultats de la spectrophotométrie et de l'hydrogénation.

L'absorption dans l'ultraviolet a été mesurée dans le cas du sorbate de méthyle sur des solutions dans l'alcool à 95, dans le cas du sorbate de diéthylaminoéthanol (insoluble dans l'alcool) sur des solutions dans le cyclohexane (cyclohexane RP pour cryoscopie purifié par passage sur alumine). Pour les produits purs, on obtient au maximum d'absorption pour le sorbate de diéthylaminoéthanol $\varepsilon = 29\,450$, pour le sorbate de méthyle $\varepsilon = 29\,950$.

Nous avons pu vérifier l'exactitude de la relation indi-

quée plus haut entre la disparition des doubles liaisons conjuguées et la diminution totale des doubles liaisons. Les valeurs de l'avancement de la réaction déterminées par les deux méthodes sont indiquées dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Sorbate de diéthylaminoéthanol. Polymérisation sous vide à 140 °C.

	2 h	4 h	6 h
Spectroscopie	6,9 %	9,5	17,5
Hydrogénation	4,6	9,1	17,4

Sorbate de méthyle. Polymérisation sous azote à 170 °C.

	2 h	4 h	6 h	8 h
Spectroscopie	36	55,8	65,8	71,8
Hydrogénation	33,1	53,4	63,4	69,3

On observe un certain décalage entre les valeurs obtenues par les deux méthodes, dû probablement à des erreurs systématiques, mais l'allure des deux courbes en fonction du temps est identique.

C. — *Polymérisation du trisorbate de triéthanolamine.*

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, la formation d'un gel insoluble se produit pour un degré d'avancement de la réaction assez faible. On observe en outre une grande irreproductibilité du temps nécessaire pour obtenir le gel, dépendant de l'échantillon de sorbate de départ. Celui-ci peut différer par la présence d'impuretés, qui semblent essentiellement constituées par l'amide de l'acide sorbique, que l'on élimine grâce à sa faible solubilité dans l'acétone mais qui peut demeurer en proportions très faibles dans le triester. Sa présence se caractérise en particulier par l'existence d'un trouble dans le triester fondu. L'élimination plus ou moins complète de l'oxygène et de sorbate oxydé semble aussi jouer un rôle. Leur présence rend le trisorbate fondu plus ou moins jaunâtre. Un échantillon de trisorbate particulièrement pur doit donner à la fusion un liquide limpide et incolore. Les valeurs de l'indice d'hydrogénation d'un tel produit polymérisé à 140 °C sont indiquées pour des temps variables dans le tableau VII.

TABLEAU VII

t (mn)	IH_2	Abaissement de IH_2	%acide dimère	% acide monomère
25	349	5	2,8	97,2
45	342	12	6,8	93,2
60	338	16	9,0	91,0
80	335	19	10,7	89,3
82	gel			

Dans le cas de ce produit, la gélification s'est produite après 82 mn à 140 °C. Dans le cas de produits moins purs, le temps nécessaire à la gélification à la même température a donné des résultats variant entre 20 mn et 50 mn. Pour un produit gélifié au bout de 50 mn par exemple, nous avons mesuré un IH_2 de 342, soit une valeur voisine de celle obtenue ci-dessus pour le même temps. La gélification semble donc dans le deuxième cas se produire pour un avancement de la polymérisation plus faible, probablement grâce à des pontages supplémentaires dûs à un autre mécanisme. Mais il est difficile de tirer des conclusions des valeurs des indices d'hydrogénation, étant données les faibles variations mesurées. De plus, les mesures sur les gels eux-mêmes sont très incertaines en raison de leur insolubilité.

Les valeurs de l'avancement de la réaction pour des temps variables sont indiquées dans le tableau VII.

La courbe de variation de la concentration en groupements acides monomères C est voisine d'une droite. Comme nous le verrons par la suite, c'est aussi le cas pour le sorbate de diéthylaminoéthanol à 140 °C et surtout pour le sorbate de méthyle à 150 °C.

Mais les erreurs expérimentales sont telles que la courbure exacte ne peut être déterminée pour des taux de conversion aussi faibles.

Si l'on polymérise à température plus élevée, la gélification se produit pour un taux de conversion voisin, mais d'autant plus rapidement que la température s'élève. Si l'on continue de chauffer après gélification, on obtient une masse jaune ou orangée dure et transparente, totalement insoluble et infusible.

D. — *Polymérisation du sorbate de diéthylaminoéthanol et du sorbate de méthyle.*

Nous avons tout d'abord entrepris l'étude de la polymérisation du sorbate de diéthylaminoéthanol afin d'avoir une constante de vitesse et une énergie d'activation voisines de celles du sorbate de triéthanolamine. Le sorbate de diéthylaminoéthanol a en effet une structure très voisine de celle de ce dernier, et l'influence du radical amine, si elle existe, doit être comparable. Après avoir trouvé pour la polymérisation du sorbate de diéthylaminoéthanol un ordre voisin de un, mais assez mal défini, nous avons voulu voir si cela n'était pas la conséquence de réactions secondaires liées à la présence du groupement amine. Nous voulions en particulier vérifier si la variation de l'indice de saponification observée au cours de la polymérisation était due à la présence de ce groupement ou si elle se produirait aussi dans le cas d'une structure plus simple.

Les polymérisations ont été réalisées à 140, 150, 160 et 170 °C, pour le sorbate de diéthylamino-éthanol, à 150, 160 et 170 °C pour le sorbate de méthyle. Les mesures de l'avancement de la réaction ont été effectuées au bout de 2, 4, 6 et 8 h, chaque fois en retirant un tube scellé du thermostat, en le refroidissant rapidement puis en dosant les doubles liaisons résiduelles par hydrogénation.

Chaque dimérisation correspond à une perte d'une des deux doubles liaisons existant dans chaque molécule de monomère. La concentration x en dimère % est donc :

$$x = \frac{\text{2 fois l'abaissement de l'indice d'hydrogène}}{\text{valeur initiale de l'indice d'hydrogène}} \times 100$$

La constante de vitesse K a été calculée entre le temps O et le temps t, pour des valeurs de t variables. Nous avons employé tout d'abord la méthode dite d'intégration, qui consiste à admettre successivement une réaction de 1er ordre, 2e ordre, etc... et à calculer la constante de vitesse dans ces différents cas. On admet l'ordre pour lequel on obtient une valeur de K réellement constante.

Dans le cas d'une réaction de 1er ordre, on obtient facilement la relation

$$K = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{c_1}{c_2} \qquad (1)$$

Si nous prenons la concentration c_1 du monomère au début de la réaction égale à 100, et la concentration en dimère égale à x %, la concentration c_2 au bout du temps t est $100 - x$. Nous avons donc :

$$K = \frac{1}{t} \operatorname{Log} \frac{100}{100 - x} = \frac{2,3}{t} \log \frac{100}{100 - x} = 2,3\, k \qquad (2)$$

Dans le cas d'une réaction du 2e ordre, on obtient de la même façon :

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{100 - x} \qquad (3)$$

Les valeurs de t sont prises en heures. Les résultats ont été portés dans le tableau VIII pour le sorbate de diéthylaminoéthanol et dans le tableau IX pour le sorbate de méthyle.

Ces résultats se retrouvent si l'on trace les droites $\log \frac{100}{100 - x} = kt$ et $\frac{x}{100 - x} = kt$ en appliquant la

TABLEAU VIII

Polymérisation du sorbate de diéthylaminoéthanol.

t (heures)	IH_2	x	$c = 100 - x$	$\frac{100}{100 - x}$	$\log \frac{100}{100 - x}$	$K_{(1^{er}ordre)}$	$\frac{x}{100 - x}$	$K_{(2^{e}ordre)}$	$\varphi = \frac{dc}{dt}$	$\log \varphi$	$\log c$
140 °C											
2	228	10,8	89,2	1,1	0,049	0,0560	0,121	0,0605			
4	222	15,8	84,2	1,19	0,075	0,0430	0,188	0,0470			
6	217	19,9	80,1	1,25	0,097	0,0370	0,248	0,0413			
8	210	25,7	74,3	1,345	0,129	0,0371	0,346	0,0432			
150 °C											
2	223	15	85	1,17	0,068	0,0780	0,177	0,0885			
4	209	26,6	73,4	1,36	0,113	0,0760	0,363	0,0905			
6	201	33,2	66,8	1,50	0,176	0,0675	0,496	0,0828			
8	191	41,5	58,5	1,71	0,233	0,0670	0,710	0,0890			
160 °C											
2	217	19,9	80,1	1,25	0,097	0,111	0,248	0,124	9,4	0,973	1,903
4	195	38,2	61,8	1,62	0,209	0,120	0,618	0,154	6,9	0,839	1,791
6	182	49	51	1,96	0,292	0,112	0,962	0,160	5,4	0,732	1,707
8	168	60,5	39,5	2,54	0,404	0,116	1,530	0,192			
170 °C											
2	200	34	66	1,52	0,181	0,208	0,515	0,257	12,2	1,086	1,819
4	178	52,3	47,7	2,09	0,321	0,184	1,10	0,275	7,7	0,886	1,678
6	162	65,5	34,5	2,90	0,462	0,177	1,90	0,316	6,2	0,792	1,587
8	148	77,2	22,8	4,40	0,643	0,185	3,39	0,423			

TABLEAU IX

Polymérisation du sorbate de méthyle.

t (heures)	IH_2	x	$c = 100 - x$	$\frac{100}{100 - x}$	$\log \frac{100}{100 - x}$	$K_{(1^{er}ordre)}$	$\frac{x}{100 - x}$	$K_{(2^{e}ordre)}$	$\varphi = \frac{dc}{dt}$	$\log \varphi$	$\log c$
150 °C											
2	385	9,4	90,6	1,104	0,0430	0,0495	0,104	0,0518			
4	364	19,8	80,2	1,247	0,0958	0,0551	0,247	0,0616			
6	349	27,2	72,8	1,373	0,138	0,0528	0,374	0,0623			
8	330	36,6	63,4	1,577	0,198	0,0569	0,577	0,0722			
160° C											
2	355	24,25	75,75	1,320	0,120	0,138	0,316	0,158	9,2	0,964	1,879
4	327	38,1	61,9	1,615	0,208	0,199	0,616	0,154	6,2	0,792	1,792
6	304	49,5	50,5	1,980	0,296	0,112	0,980	0,163	4,2	0,623	1,703
8	291	56	44	2,273	0,365	0,102	1,27	0,159			
170 °C											
2	337	33,15	66,85	1,496	0,173	0,199	0,496	0,248	12,6	1,100	1,825
4	296	53,45	46,55	2,149	0,332	0,191	1,15	0,286	7	0,845	1,668
6	276	63,35	36,65	2,729	0,436	0,167	1,73	0,288	3,8	0,580	1,564
8	264	69,3	30,7	3,257	0,513	0,147	2,26	0,282			

L'indice d'hydrogène du premier est 241 et celui du second 404. Pour le sorbate de diéthylaminoéthanol polymérisé 2 h par exemple, on a $IH_2 = 228$. On trouve :

$$x = \frac{(241 - 228) \times 2}{241} = 10{,}8\,\%$$

Pour le sorbate de diéthylaminoéthanol, on voit que $K_{1^{er}\,ordre}$ est sensiblement constant aux environs de 160 °C, les écarts pouvant atteindre 10 % quand on s'écarte de cette température. Ces résultats montrent que, compte tenu des erreurs expérimentales, la loi $\log \frac{100}{100 - x} = kt$ s'applique bien pour 160 et 170 °C, moins bien pour 150 °C et assez mal à 140 °C.

Dans le cas du sorbate de méthyle (tableau, IX fig. 2) c'est la loi $\frac{x}{100 - x} = kt$ qui s'applique bien à 160 et 170 °C, moins bien à 150 °C.

méthode des moindres carrés aux points expérimentaux. A titre d'exemple, la figure 2 donne le cas du sorbate de méthyle. Les branches verticales des croix indiquent la valeur de l'erreur sur $\frac{x}{100 - x}$ due à l'erreur expérimentale sur l'indice d'hydrogénation (± 2 unités).

Cette méthode de calcul conduit à admettre une réaction du 1er ordre pour le sorbate de diéthylamino-éthanol entre 160 et 170 °C, et du 2e ordre pour le sorbate de méthyle entre 160 et 170 °C. Par contre, pour le sorbate de diéthylaminoéthanol à 140 °C et pour le sorbate de méthyle à 150 °C, ni $K_{1^{er}ordre}$ ni $K_{2^{e}ordre}$ ne restent constants. La variation de la concentration en monomère $c = 100 - x$ en fonction du temps est sensiblement linéaire à ces températures, la droite passant par l'origine dans le cas du sorbate de méthyle et n'y passant pas dans le cas du sorbate de diéthylaminoéthanol. Ceci correspondrait à des réactions d'ordre O, peut-être par suite de phénomènes catalytiques.

La méthode de recherche de l'ordre des réactions que nous avons utilisée jusqu'à présent, basée sur la variation de la concentration en fonction du temps, indique une forte présomption en faveur d'une réaction du 1er ordre pour le sorbate de diéthylaminoéthanol entre 160 et 170 °C et du 2e ordre pour le sorbate de méthyle entre 160

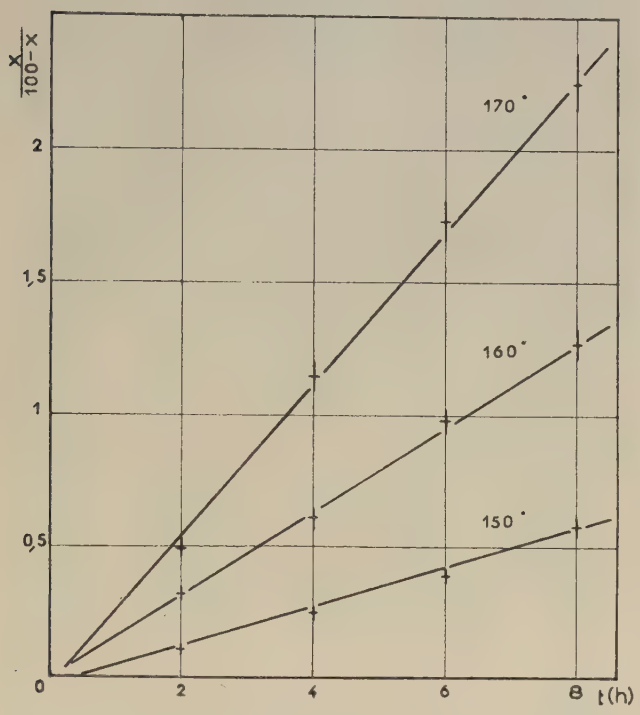


Fig. 2. — Sorbate de méthyle $\frac{x}{100 - x} = k$ (2e ordre) t.

et 170 °C. Mais Letort a montré (46) que l'on devait distinguer deux valeurs de l'ordre d'une réaction, suivant la méthode de calcul adoptée. Tout d'abord, l'ordre en fonction du temps, obtenu par la méthode d'intégration et que nous venons de déterminer. Dans ce cas, on admet implicitement que l'ordre de la réaction est un nombre entier. Et d'autre part, l'ordre obtenu par la méthode différentielle de Van't Hoff. Cette valeur de l'ordre est calculée à partir des variations de concentration en fonction de la concentration. On peut en effet écrire, pour une réaction d'ordre n :

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^n$$

Soit v_1 la vitesse pour une concentration c_1, v_2 la vitesse pour une concentration c_2

$$v_1 = k\, c_1^n$$
$$v_2 = k\, c_2^n$$
$$n = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2}$$

ou encore $\log v = n \log c +$ constante.

Pour obtenir v, on trace la courbe de la variation de la concentration en fonction du temps $c = f(t)$. On mesure graphiquement la pente v aux différentes concentrations. On trace ensuite la courbe de $\log v$ en fonction de $\log c$. Si la réaction est simple et admet un ordre déterminé, on obtient une droite dont la pente est n. Lorsque la réaction n'admet pas d'ordre simple, celui-ci semble varier au cours de la réaction : on n'obtient pas une droite. Nous ne nous dissimulons pas que le nombre de nos valeurs expérimentales (4 pour chaque température) est insuffisant pour permettre le tracé exact de la courbe

$$\log v = n \log c + cste.$$

mais lorsque l'on obtient des résultats qui diffèrent suffisamment, ils peuvent avoir une valeur indicative qui permet de conclure à des différences significatives de la valeur de l'ordre.

Les valeurs obtenues à 140 et à 150 °C sont difficilement utilisables pour la détermination de l'ordre en fonction de la concentration. Pour ces températures, la courbe $c = f(t)$ est assez voisine d'une droite (ne passant pas par O) et l'erreur relative sur les valeurs expérimentales est trop grande pour que l'on puisse déterminer sa forme exacte et surtout sa courbure. Il est donc impossible de tracer les tangentes. Les valeurs obtenues à 160 et 170 °C sont bien plus précises. L'erreur relative sur la concentration est moins grande (surtout d'ailleurs à 160 °C, ou c varie dans la zone de mesures entre 80 et 40 %) et l'on obtient des courbes $c = f(t)$ d'allure régulière, à courbure accentuée, dont on peut tracer les tangentes $v = -\frac{dc}{dt}$ avec une assez bonne approximation ($\pm$ 0,2 pour les valeurs de t de 2, 4 et 6 h. (Les valeurs de v, $\log v$ et $\log c$ sont portées dans les tableaux 8 et 9).

A titre d'exemple, nous avons montré sur la figure 3 la construction des tangentes aux courbes $c = f(t)$ pour le sorbate de méthyle.

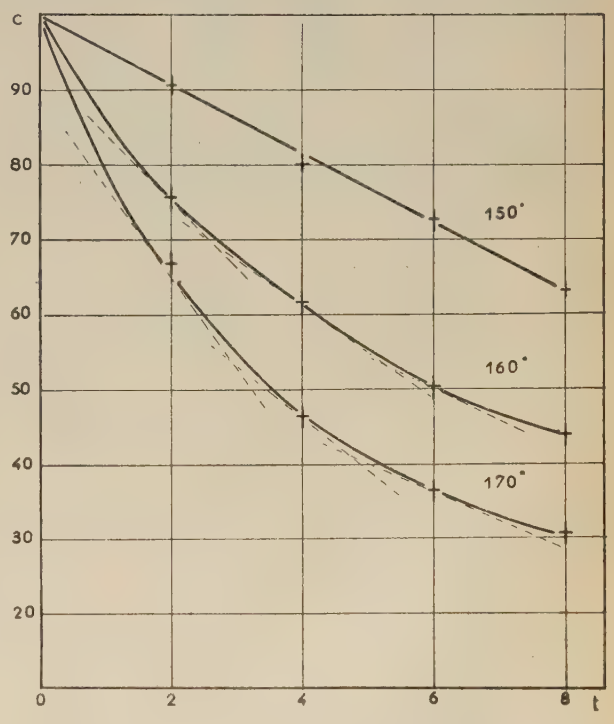


Fig. 3. — Polymérisation du sorbate de méthyle.
Variation de la concentration en monomère en fonction du temps.

Pour le sorbate de diéthylaminoéthanol à 160 °C (voir fig. 4), la courbe $\log v = f(\log c)$ est pratiquement une droite, dont le coefficient angulaire donne l'ordre en fonction de la concentration, $n = 1{,}23$ — A 170 °C par contre, la courbe n'est nettement pas une droite, et l'ordre décroît en fonction du temps de 1,42 (entre 2 h et 4 h) à 0,66 (entre 4 h et 6 h); $n_{\text{moyen}} = 1{,}04$. Dans les deux cas, nous trouvons une valeur de l'ordre nettement inférieure à 2, et se raprochant de 1.

Les résultats sont assez différents pour le sorbate de méthyle (voir fig. 5). On trouve bien encore à 160 °C une valeur de l'ordre constante, mais cette valeur est très voisine de 2. A 170 °C, l'ordre semble croître en fonction du temps, bien que la grandeur des erreurs expérimentales ne permette pas de l'affirmer avec certitude. La valeur moyenne est égale à 2.

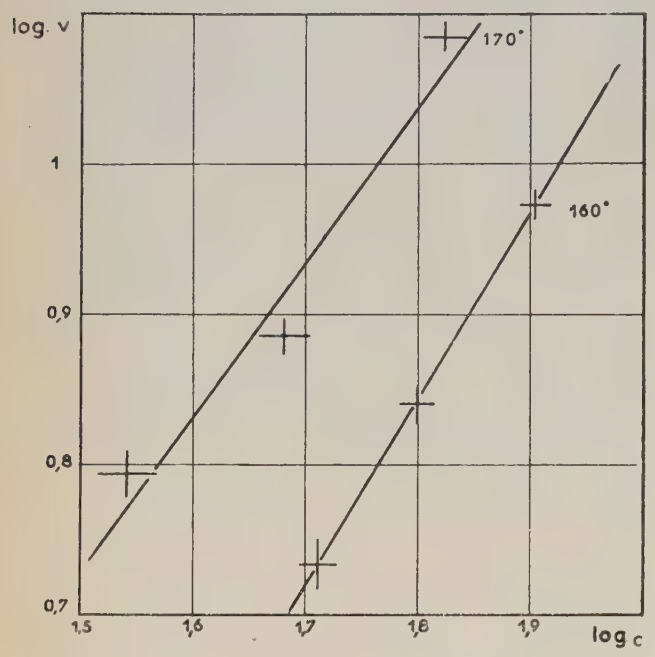


Fig. 4. — Sorbate de diéthylaminoéthanol.
Détermination de l'ordre par la méthode différentielle.

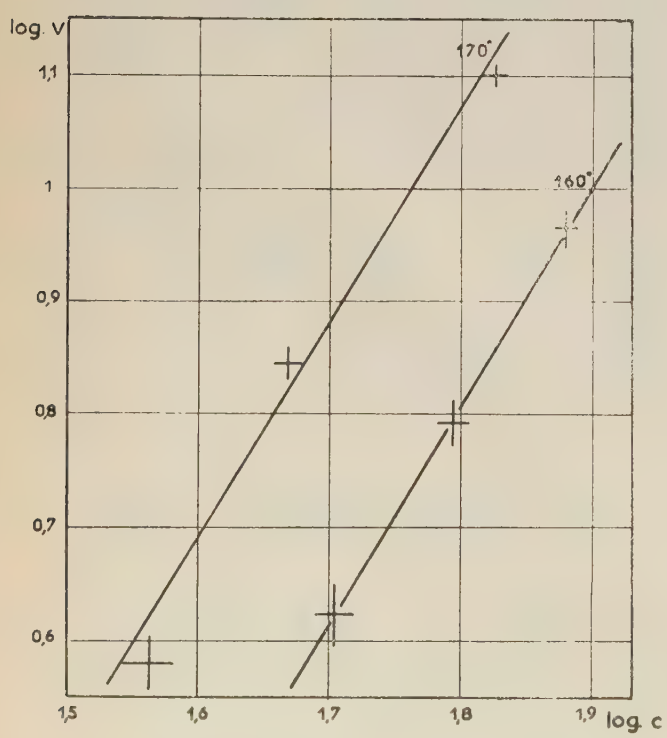


Fig. 5. — Sorbate de méthyle.
Détermination de l'ordre par la méthode différentielle.

Ces résultats confirment ceux que nous avons obtenus par la méthode d'intégration et indiquent dans le cas du sorbate de méthyle un ordre voisin de 2, ce qui correspondrait à une réaction bimoléculaire. Pour le sorbate de diéthylaminoéthanol, l'ordre serait plutôt voisin de 1.

On peut arriver à expliquer les résultats donnant un ordre inférieur à 2 pour des réactions qui selon toute apparence se produisent à la suite de chocs bimoléculaires, en admettant la formation intermédiaire d'un complexe activé et en suivant un raisonnement analogue à celui employé par Lindemann dans le cas des gaz. Mais alors, on montre facilement que l'ordre doit varier *en croissant* au cours de la réaction, quand la concentration décroît. Or, nous observons pour le sorbate de diéthylaminoéthanol *une décroissance* de l'ordre au cours de la réaction. Les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul pour le sorbate de méthyle à 160 et 170 °C concordent assez bien : la réaction apparaît du second ordre. Mais pour le sorbate de diéthylaminoéthanol, on obtient une différence appréciable entre la valeur de l'ordre en fonction du temps et celle de l'ordre en fonction des concentrations, ce qui est caractéristique de réactions complexes. Et surtout, on n'obtient pas à 170 °C une valeur constante de l'ordre en fonction de la concentration, ce qui est aussi caractéristique d'une réaction complexe. Il aurait été intéressant de déterminer l'ordre en fonction des données initiales. En effet, cet ordre est le seul qui corresponde à un milieu parfaitement connu, sans produits secondaires de la réaction en quantités appréciables. Pour le trouver, il eut fallu déterminer d'une façon précise la variation de la concentration en fonction du temps au début de la réaction et extrapoler la courbe $\log v = n \log c$ au temps $t = 0$, pour $c = c_0$ pour obtenir ainsi la vitesse initiale v_0. L'ordre en fonction des données initiales est la pente n_0 de la droite :

$$\log v_0 = n_0 \log c_0 + \text{cste}.$$

Malheureusement, la précision des mesures de la variation de l'insaturation pour des taux de conversion très faibles est insuffisante pour permettre d'obtenir des valeurs significatives de v_0. Il en est de même pour les expériences de polymérisation en solution diluée, qui auraient permis de faire varier la concentration initiale c_0.

En recherchant quelles pouvaient être les causes de la complexité de la réaction de dimérisation du sorbate de diéthylaminoéthanol, nous avons constaté qu'une réaction secondaire, d'ailleurs non identifiée jusqu'à maintenant, conduit à un abaissement de l'indice de saponification du mélange, indice qui se confond d'ailleurs avec l'indice d'ester car on ne constate pas de libération appréciable d'acide libre. Or, si la réaction de dimérisation par réaction de Diels-Alder se produisait seule, la teneur en ester devrait demeurer constante. Nous avons pensé tout d'abord que la fonction amine était responsable de l'existence de cette réaction secondaire, et c'est en partie pour le vérifier que nous avons entrepris l'étude de la dimérisation du sorbate de méthyle. Mais nous avons constaté que le phénomène se produit aussi dans ce cas.

Variation de l'indice de saponification.

Les indices d'acide et de saponification ont été déterminés pour le sorbate de méthyle par la méthode classique de neutralisation puis de saponification par la potasse alcoolique, avec dosage en retour par l'acide sulfurique en présence de phénolphtaléine. Pour le sorbate de diéthylaminoéthanol, le dosage a été effectué au pH mètre car la fonction amine fait virer les indicateurs colorés qui permettraient le dosage de la potasse. Dans le cas du sorbate de diéthylaminoéthanol, on observe une diminution régulière de l'indice de saponification en fonction du temps. Dans le cas du sorbate de méthyle, il se produit d'abord une chute brutale de l'indice, et la variation devient ensuite sensiblement linéaire. L'abaissement relatif de l'indice de saponification croît avec la température de

polymérisation et est assez important dans les deux cas (voir tableau 10). Il peut atteindre 4 % par heure à 170 °C et est plus élevé pour le sorbate de méthyle que pour le sorbate de diéthylaminoéthanol

TABLEAU X

Variation de l'indice de saponification.
Sorbate de diéthylaminoéthanol (IS = 265,5).

Temps de polymérisation	160 °C 4 h	160 °C 8 h	170 °C 4 h	170 °C 8 h
IS	252	245	245	226
Abaissement	13,5	20,5	20,5	39,5
Abaissement relatif %	5,1	7,7	7,7	14,9

Sorbate de méthyle (IS = 443).

Températures	Temps de polymérisation	IS	Abaissement de IS	Abaissement relatif %
150 °C	4 h	412	31	7
	6 h	401	42	9,5
	8 h	396	47	10,6
160 °C	2 h	414,5	28,5	6,4
	4 h	405,5	37,5	8,5
	6 h	394	49	11,05
	8 h	384	59	13,3
170 °C	2 h	401,5	41,5	9,4
	4 h	377	66	14,9
	6 h	377	66	14,9
	8 h	365	78	17,6

En réalité, cet abaissement de l'indice de saponification ne semble pas traduire exactement la diminution de la concentration des fonctions ester, ainsi que le montre une analyse plus approfondie du mélange. Tout d'abord, une distillation fractionnée sous basse pression du mélange polymérisé 8 h à 160 °C. (IS après 1 h de saponification : 392) permet de séparer successivement le monomère, le dimère et une fraction indistillable. Cette dernière (trimères?) représente environ 1 % du total. Les proportions de monomère et de dimère récupérés correspondent bien à celles calculées d'après l'indice d'hydrogénation du mélange. L'analyse carbone-hydrogène indique que la composition centésimale de chaque fraction est identique à celle du monomère initial, ce qui montre bien qu'il n'y a pas formation de composés volatils. (Ceci a été en outre vérifié par pesée avant et après polymérisation). Pour la fraction monomère, l'indice d'hydrogénation est abaissé de 2 % seulement par rapport à la théorie. L'indice de saponification est l'indice théorique. Pour la fraction dimère, l'IH_2 est l'indice théorique, mais l'IS est nettement inférieur : 330 au lieu de 443. La diminution de l'indice de saponification affecte donc uniquement le dimère, mais elle ne résulte pas d'une décarboxylation car la composition centésimale et l'indice d'hydrogénation seraient modifiés.

Nous avons ensuite essayé de pousser la saponification du dimère au maximum en effectuant celle-ci durant des temps variables, le chauffage étant assuré par un thermostat à 110 °C. L'indice de saponification augmente avec le temps de chauffage et atteint une valeur constante seulement après 6 h à 110 °C. La valeur de l'indice de saponification est alors 420 au lieu de 443 pour le dimère théorique (abaissement de 5,2 %). Nous avons vérifié que le dimère n'a pas été modifié au cours de sa distillation : les résultats sont très voisins si l'on opère avec un dimère non distillé obtenu comme résidu après distillation du monomère à basse température. Pour l'échantillon avant fractionnement, l'indice de saponification après 6 h est 431 : cet abaissement de 2,7 % correspond exactement à la teneur du mélange en dimère,

En conclusion, l'abaissement apparent de l'indice de saponification observé sur les mélanges de sorbate de méthyle polymérisé résulte en partie de la présence de dimères dont une fraction des groupements carboxyliques sont difficilement saponifiables, peut-être par suite d'un empêchement stérique. Mais ceci ne suffit pas à expliquer l'abaissement résiduel qui doit être attribué à une réaction secondaire non identifiée.

Calcul des énergies d'activation.

L'équation d'Arrhénius

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation E à partir des constantes apparentes de vitesse K. On a en effet

$$\text{Log } K_1 - \text{Log } K_2 = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (4)$$

Sorbate de diéthylaminoéthanol.

Les valeurs de $k_{1^{er}\text{ordre}}$ aux diverses températures ont été obtenues par la méthode des moindres carrés appliquée aux valeurs de $y = \log \frac{100}{100 - x} = kt$.

TABLEAU XI

Sorbate de diéthylaminoéthanol.

t (°C)	T	$\frac{10^3}{T}$	k	K	log K
140	413	2,421	0,0153	0,0352	— 1,454
150	423	2,364	0,0287	0,0660	— 1,181
160	433	2,309	0,0501	0,115	— 0,940
170	443	2,257	0,0784	0,180	— 0,745

La constante de vitesse K = 2,3 k (voir équation 2). Elle diffère des valeurs de $K_{1^{er}\text{ordre}}$ indiquées sur le tableau 8 parce que ces dernières sont des valeurs moyennes obtenues entre le temps O et le temps t et calculées chacune à partir d'un point expérimental. Les résultats sont portés dans le tableau 11.

Si l'on porte les valeurs de log K en fonction de $\frac{10^3}{T}$ on obtient sensiblement une droite, ce qui montre que la loi d'Arrhénius est valable pour ces quatre points. La méthode des moindres carrés appliquée à nouveau aux valeurs de $\frac{10^3}{T}$ et de log K donne la valeur du coefficient angulaire m de la droite.

$$\log K = m\frac{10^3}{T} + cste$$

On trouve :

$$m = \frac{\log k_1 - \log k_2}{\frac{10^3}{T_1} - \frac{10^3}{T_2}} = -4{,}33$$

En comparant avec (4)

$$\frac{E}{2{,}3R} = \frac{\log k_1 - \log k_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 1\,000\, m$$

$$E = 2{,}3 \quad R \times 1\,000m$$
$$= -2{,}3 \times 1{,}98 \times 1\,000 \times 4{,}33 = -19\,700 \text{ cal.}$$

Sorbate de méthyle.

Les valeurs de $K_{2^e\text{ordre}} = \frac{1}{t}\,\frac{x}{100 - x}$ ont été obtenues elles aussi par la méthode des moindres carrés à partir des valeurs de $\frac{x}{100 - x}$ pour chaque température (tableau 9). Les résultats sont portés dans le tableau 12.

TABLEAU XII

Sorbate de méthyle

t (°C)	T	$\frac{10^3}{T}$	$K_{2^e ordre}$	log K
—	—	—	—	—
150	423	2,364	0,071	— 1,149
160	433	2,309	0,160	— 0,796
170	443	2,257	0,287	— 0,543

Lorsque l'on porte les valeurs de log $K_{2^e ordre}$ en fonction de $\frac{10^3}{T}$, les points ne sont pas bien alignés. Nous n'avons pas le droit d'appliquer la loi d'Arrhénius à ces valeurs de K aux trois températures. Ceci n'est pas étonnant étant donné que la loi du 2e ordre s'applique à 160 et 170 °C, mais nettement pas à 150 °C (voir tableau 9).

Nous avons fait le calcul à partir des deux valeurs de log K à 160 et 170 °C, températures ou s'applique la loi du 2e ordre.

$$E = R \times 2,3 \times \frac{\log K_{160} - \log k_{170}}{\frac{1}{433} - \frac{1}{443}} = 1,98 \times 2,3 \times \frac{-0,796 + 0,553}{2,309 - 2,257} \times 1\,000$$

$$E = -1,98 \times 2,3 \times 1\,000 \times \frac{0,253}{0,054} = -21\,300 \text{ cal.}$$

E. — *Conclusion de l'étude de la polymérisation des esters sorbiques.*

Partant d'esters relativement simples (si on les compare à ceux qui se trouvent dans les huiles siccatives), nous espérions pouvoir élucider sans trop de difficultés certains des mécanismes intervenant dans la polymérisation des triesters d'acides polyéniques. L'obtention trop rapide d'un composé tridimensionnel n'a pas permis de poursuivre l'étude directement sur le trisorbate de triéthanolamine, et en particulier de déterminer l'importance des réactions intramoléculaires. Les résultats obtenus pour la polymérisation des sorbates de diéthylaminoéthanol et de méthyle confirment l'hypothèse d'une réaction de Diels Alder entre deux molécules. Mais l'existence d'une réaction secondaire que l'on ne soupçonnait pas en particulier à ces températures, se traduit par une disparition appréciable de fonctions ester.

Les résultats des valeurs de l'énergie d'activation pour les sorbates monomères (environ 20 k/cal), sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Khambata et Wassermann (47) pour la dimérisation du cyclopentadiène en dicyclopentadiène. Pour cette réaction avec le cyclopentadiène pur ou en solution dans divers solvants, et dans un intervalle de température de + 15 à + 55 °C, ces auteurs ont trouvé une énergie d'activation de 16 à 17 k/cal. Ils concluaient de l'étude cinétique (sans donner d'ailleurs de résultats expérimentaux détaillés) à l'existence d'une réaction bimoléculaire, et nos résultats dans le cas du sorbate de méthyle entre 160 et 170 °C, sont analogues. Par contre, dans le cas du sorbate du diéthylaminoéthanol pour les mêmes températures, la réaction apparaît du premier ordre, et nous n'avons pu tirer de conclusion précise sur le mécanisme.

CHAPITRE IV

Copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec le méthacrylosorbate d'éthylène glycol.

Cette copolymérisation peut théoriquement se produire de deux façons différentes. Tout d'abord, on peut s'attendre avec certitude à une copolymérisation entre le méthacrylate de méthyle et le groupement méthacrylique du méthacrylosorbate de glycol. Mais il existe aussi des possibilités de copolymérisation entre les groupements méthacryliques et les groupements sorbiques. La copolymérisation des dérivés acryliques avec les diènes a été bien étudiée, en raison de ses applications industrielles importantes (caoutchoucs synthétiques, etc...). Mais les études se sont limitées pratiquement à la copolymérisation avec le butadiène ou l'isoprène. La présence dans l'acide sorbique d'un groupement méthyle et d'un groupement carboxylique aux deux extrémités du diène nous a semblé pouvoir gêner suffisamment la copolymérisation pour que l'on puisse envisager une copolymérisation prépondérante des groupements méthacryliques. Si la copolymérisation sorbate-méthacrylate était assez importante, on aboutirait à la formation d'un réseau tridimensionnel insoluble au cours de la polymérisation, ce qui enlèverait à cette copolymérisation la plus grande partie de son intérêt. En fait cette copolymérisation des fonctions sorbiques est suffisamment réduite pour permettre d'obtenir des copolymères solubles. Dans le cas de la polymérisation en masse les rendements sont assez faibles mais ils deviennent convenables si l'on opère la polymérisation en solution.

Copolymérisation en masse.

La copolymérisation en masse du méthacrylate de méthyle et du méthacrylosorbate de glycol par l'azobisisobutyronitrile permet d'obtenir des copolymères solubles jusqu'à des taux de conversion dépassant 12 % pour un taux de méthacrylosorbate de 1 % en poids dans le mélange initial, et 7 % pour un taux de méthacrylosorbate de 5 %. (voir tableau XIII). La présence du méthacrylosorbate de glycol diminue le taux de conversion par rapport au méthacrylate de méthyle seul, et augmente sensiblement la viscosité intrinsèque par suite de réactions de pontage qui conduisent en définitive à la formation d'un gel tridimensionnel. La copolymérisation par la *p*-tolylhydroxyméthylsulfone, bien qu'opérée à température plus basse, ne permet pas d'obtenir des taux de conversion supérieurs, probablement par suite des poids moléculaires plus élevés qui en résultent, et surtout en raison des branchements survenant au cours de la polymérisation du méthacrylate de méthyle par la sulfone. Ceux-ci compensent le nombre peut être moins élevé de ponts dus aux groupements sorbiques.

TABLEAU XIII

Copolymérisation méthacrylate de méthyle-Méthacrylosorbate de glycol.

Mélange des monomères	Conditions de polymérisation	% Conversion en polymère	[η]	% Méthacrylosorbate dans le polymère
—	—	—	—	—
MAM seul	1 h 40 à 50 °C	11	1,37	0
99 % MAM + 1 % MS	—	10	1,89	1,07
95 % MAM + 5 % MS	—	7	3,05	4,97
MAM seul	2 h 10 à 50 °C	14	1,48	0
99 % MAM + 1 % MS	—	12	2,20	1,00
Polymérisation en masse par 2 % de sulfone.				
MAM seul	22 h à + 6 °C	7	3,62	0
99 % MAM + 1 % MS	—	6	4,30	1,03
Polymérisation en solution à 50 % dans le benzène par 0,5 % azobis.				
MAM seul	3 h 50 à 50 °C	22	0,76	0
99 % MAM + 1 % MS	—	20	0,91	1,04
95 % MAM + 5 % MS	—	16	2,44	4,49
90 % MAM + 10 % MS	—	14	gel	8,74 (*)
Polymérisation en solution dans le benzène par 0,5 % d'azobis par rapport au mélange.				
20 % de monomères dans le benzène.				
MAM seul	6 h à 50 °C	31	0,33	0
95 % MAM + 5 % MS	—	22	0,42	3,7
90 % MAM + 10 % MS	—	15	0,44	7,5
86,4 % MAM + 13,6 % MS	18 h à 50 °C	gel		
12,7 % de monomères dans le benzène				
92 % MAM + 8 % MS	28 h à 50 °C	75	0,32	4,8
10 % de monomères dans le benzène.				
MAM seul	24 h à 50 °C	41		0
90 % MAM + 10 % MS	—	37		6,4
80 % MAM + 20 % MS	—	39		13,7

(*) fraction soluble obtenue par extraction du gel.

Copolymérisation en solution.

La copolymérisation en solution à 50 % en poids dans le benzène permet d'obtenir des taux de conversion plus élevés : 20 % avec 1 % de méthacrylosorbate, par rapport au méthacrylate de méthyle, 16 % avec 5 % de méthacrylosorbate. Avec 10 % de méthacrylosorbate, et un taux de conversion de 14 %, on obtient un gel tridimensionnel, mais celui-ci a pu être extrait par l'acétone et nous avons recueilli une fraction soluble dont nous avons dosé les fonctions sorbiques.

En solution à 20 % dans le benzène, on peut atteindre sans réticulation une conversion de 22 % avec 5 % de méthacrylosorbate, et de 15 % avec 10 % de méthacrylosorbate.

En solution à 10 % dans le benzène, la conversion peut atteindre près de 40 % avec 10 à 20 % de méthacrylosorbate, et même 75 % avec 8 % de méthacrylosorbate.

Teneur des copolymères en groupements sorbiques.

Nous avons pu doser les groupements sorbiques dans les copolymères en employant la spectrophotométrie dans l'ultraviolet. Les mesures ont été effectuées sur le copolymère en solution dans le chloroforme par rapport à un témoin. Celui-ci était constitué par une solution de même concentration dans le même chloroforme du témoin de la polymérisation (polyméthacrylate de méthyle pur). Le copolymère comme le témoin avaient été purifiés par redissolution dans l'acétone et reprécipitation par le méthanol. La densité optique D a été mesurée au maximum d'absorption de 260-262 mμ et nous avons pris comme valeur de référence l'absorption spécifique du sorbate de méthyle dans le chloroforme : $\varepsilon = 29\,000$. Nous avons préféré cette valeur à celle obtenue pour le méthacrylosorbate ($\varepsilon = 28\,000$) car la chaîne du copolymère ne contient pas de doubles liaisons méthacryliques, mais de toute façon, la différence entre les deux valeurs est seulement de 4 %.

Les résultats obtenus pour la polymérisation en masse indiquent une proportion de méthacrylosorbate dans le copolymère très voisine de la proportion existant dans le milieu réactionnel (voir tableau XIII). Ceci montre que la copolymérisation des groupements sorbiques est très faible et que d'autre part, ainsi que l'on pouvait s'y attendre les groupements méthacryliques du méthacrylosorbate ont une réactivité très voisine de celle du méthacrylate de méthyle.

La copolymérisation en solution donne des copolymères dans lesquels la proportion des groupements sorbiques est inférieure à celle existant dans le mélange des monomères. Ce phénomène s'accentue quand la dilution augmente. Il n'est certainement pas dû essentiellement à une différence de réactivité des fonctions méthacryliques du méthacrylosorbate et du méthacrylate de méthyle, mais correspond bien à une disparition des groupements sorbiques. En effet, si l'on analyse ceux-ci dans le filtrat de précipitation du copolymère, on constate que leur concentration par rapport au méthacrylate de méthyle n'a pas augmenté, mais au contraire plutôt diminué par rapport à celle du mélange initial.

Cette disparition d'une partie importante des fonctions sorbiques résulte vraisemblablement des temps de réactions beaucoup plus longs nécessaires à l'obtention de taux de conversion plus élevés permis par les dilutions plus grandes. On peut envisager des réactions de copolymérisation sorbate-méthacrylate, des réactions dues au solvant et des réactions dues à l'initiateur. Ces deux derniers ont par rapport au méthacrylosorbate une concentration d'autant plus élevée que la dilution est plus grande. (Par exemple, pour une concentration de 10 % de monomères dans le solvant, l'initiateur a une concentration de 5 % par rapport au méthacrylate, alors que le méthacrylosorbate a une concentration de 10 ou 20 % par rapport au méthacrylate).

L'influence du solvant est certainement importante. En effet, en opérant en solution non plus dans le benzène, mais dans le chloroforme, le phénomène est encore plus accentué. Par exemple, pour une polymérisation en solution à 10 % dans le chloroforme d'un mélange de monomères contenant 20 % de méthacrylosorbate, la teneur du copolymère est de 9,6 % au lieu de 13,7 % quand la polymérisation est réalisée dans le benzène, et ceci pour un taux de conversion identique de 38-39 %.

Polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de sorbate de méthyle.

Pour nous rendre compte de l'importance de la copolymérisation des groupements sorbiques, nous avons suivi par spectrophotométrie la disparition des fonctions sorbiques du sorbate de méthyle, en l'absence de méthacrylosorbate. Des copolymérisations en solution à 10 et 20 % dans le chloroforme, avec 10 % de sorbate de méthyle en poids par rapport au méthacrylate, montrent bien une diminution de la concentration en sorbate de méthyle en fonction du temps. Cette diminution est assez lente : 21 % après 24 h pour une solution à 20 %, et 32 % en 70 h pour une solution à 10 % dans le chloroforme.

Mais cette diminution n'indique pas du tout l'étendue de la copolymérisation des fonctions sorbiques avec le méthacrylate de méthyle. En effet, un témoin ne contenant pas de méthacrylate de méthyle, mais seulement la même concentration de sorbate de méthyle et d'initiateur dans le chloroforme, a montré en 70 h un abaissement de 26 % de la concentration en sorbate de méthyle, ce qui indique sa disparition par réaction sur lui-même, avec le solvant ou avec l'initiateur (azobis.). La proportion de sorbate de méthyle disparue par réaction avec le méthacrylate de méthyle ne dépasserait donc pas ici 6 % de son poids initial.

Comme dans le cas de la copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec le méthacrylosorbate, la présence du sorbate de méthyle diminue la vitesse de polymérisation. Mais ici, on constate un abaissement de la masse moléculaire des polymères formés car il ne se produit pas de branchements. Ces deux phénomènes peuvent être attribués à des réactions de transfert sur les groupements sorbiques. Celles-ci sont peut-être responsables en partie de la réticulation et des réactions de disparition de groupements sorbiques.

Conclusion.

Une certaine copolymérisation se produit entre les groupements acryliques et sorbiques, mais on ne peut mesurer son importance par différence entre la quantité de groupements sorbiques existant dans le système avant et après la polymérisation. Au moins dans le cas de la polymérisation en solution, les groupements sorbiques peuvent disparaître par des réactions secondaires. La formation d'un polymère insoluble est due en partie à cette copolymérisation et aux branchements qui en résultent, mais on ne peut exclure des pontages provenant de réactions secondaires sur les groupements sorbiques.

L'intérêt de ces copolymères réside dans la présence de groupements sorbiques réactifs facilement dosables par spectrophotométrie dans l'ultraviolet. On peut envisager des réactions ultérieures de pontage entre chaînes par additions de Diels Alder des fonctions sorbiques, et calculer le nombre de ponts formés d'après la diminution du nombre de radicaux sorbiques. Ceci peut être intéressant pour des études théoriques de la variation des propriétés physiques des polymères en fonction du taux de pontage, difficile à déterminer par des méthodes directes. La présence le long des chaînes polyméthacryliques de fonctions sorbiques réactives avec les diénophiles permet d'envisager des réactions de greffage de polymères contenant des doubles liaisons ou d'autres groupements réactifs en bout de chaîne.

CONCLUSIONS

1° Divers *esters d'acides monoéthyléniques*, ont été préparés avec la triéthanolamine et les acides acrylique, méthacrylique, vinylacétique et crotonique. Ils ont été obtenus en faisant réagir le chlorure d'acide et la triéthanolamine pour obtenir successivement le mono, le di et enfin le triester. Nous avons étudié les possibilités de copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec ces esters polyfonctionnels. La copolymérisation se produit effectivement dans le cas des triacrylate et triméthacrylate de triéthanolamine et conduit rapidement à des polymères tridimensionnels. Une réticulation se produit aussi dans le cas du trivinylacétate de triéthanolamine, mais moins rapidement et la copolymérisation vraie n'est peut-être pas seule responsable de cette réticulation. Dans le cas du tricrotonate de triéthanolamine, on n'obtient ni copolymérisation ni réticulation.

2° Dans le domaine des *esters d'acides polyéthyléniques* nous avons préparé le trisorbate de glycérol et le trisorbate de triéthanolamine. Ce dernier seulement a d'ailleurs été obtenu en quantités suffisantes pour étudier sa polymérisation. Le trisorbate de glycérol a été préparé par deux méthodes : transestérification entre le sorbate de méthyle et le triacétate de glycérol, et action du chlorure d'acide sur l'alcool en présence de pyridine. Le trisorbate de triéthanolamine a été obtenu par action du chlorure d'acide sur l'alcool. La polymérisation thermique du trisorbate de triéthanolamine donne rapidement un gel tridimensionnel. Ne pouvant suivre directement la cinétique de sa polymérisation nous avons été amenés à étudier la dimérisation du sorbate de diéthylaminoéthanol entre 150° et 170 °C. Ce dernier corps étant monofonctionnel donne en effet un dimère soluble plus facile à étudier. La réaction de dimérisation est apparemment du premier ordre, avec une énergie d'activation d'environ 20 kcal. Nous avons observé en outre une réaction secondaire conduisant à la disparition d'une partie des fonctions ester. Ce comportement, assez inattendu à ces températures, nous a conduit à effectuer l'étude de la dimérisation du sorbate de méthyle dans les mêmes conditions. La réaction est apparemment du 2e ordre; son énergie d'activation étant d'environ 21 Kcal, mais on observe aussi la disparition de fonctions ester. L'ensemble de cette étude montre que, même dans le cas d'un acide diénique relativement simple comme l'acide sorbique, les réactions de dimérisation peuvent être complexes et accompagnées de réactions secondaires.

3° Un *ester mixte* a été obtenu, le monométhacrylate monosorbate d'éthylène glycol, par action de chlorure de sorbyle sur le monométhacrylate de glycol. Par copolymérisation du méthacrylosorbate de glycol avec le méthacrylate de méthyle, on obtient des copolymères dont la composition est très voisine de celle du mélange des monomères. La copolymérisation faisant intervenir les doubles liaisons de l'acide sorbique ne se produit pas de façon importante, mais il faut cependant se limiter à des taux de conversion assez bas pour éviter la réticulation, à moins d'opérer en solution.

Bibliographie.

(1) Knorr, *Ber.*, 1897, **30**, 918.
(2) Jones et Burns, *J. amer. chem. Soc.*, 1925, **47**, 2969.
(3) P. Brasseur et G. Champetier, *Bull. Soc. chim.*, 1949, **16**, 793.
(4) P. Sigwalt, *C.R.*, 1952, **234**, 2294.
(5) P. Sigwalt, *C.R.*, 1954, **238**, 1239.
(6) Rehberg et Fisher, *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **66**, 1203.
(7) Pressman et Lucas, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 1953.
(8) Purdle et Marshall, *J. chem. Soc.*, 1891, **59**, 468.
(9) Koelsch, *J. amer. chem. Soc.*, 1943, **65**, 437.
(10) Rehberg, Dixon et Fisher, *J. amer. chem. Soc.*, 1946, **68**, 546.
(11) C. Moureu, *Ann. Chim.*, 1894 (7), **2**, 169.
(12) Rehberg, Dixon et Fischer, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 209.
(13) Ratchford, Rehberg et Fisher, *J. amer. chem. Soc.*, 1944, **66**, 1864.
(14) Stempel, Cross, Mariella, *J. amer. chem. Soc.*, 1950, **72**, 2299.
(15) Heyboer et Staverman, *Rec. Trav. Chim.*, 1950, **69**, 787.
(16) Supmewski et Salzberg, *Organic Syntheses*, 1928, **8**, 4.
(17) Rietz, *Organic Syntheses*, **24**, 97.
(18) Falaise et Froguier, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1933, **42**, 443.
(19) Delépine et Duchesne, *Bull. Soc. chim.*, 1924, **35**, 1311.
(20) Autenrieth et Spiess, *Ber.*, 1901, I, **34**, 189.
(21) Launder, Jones et Mason, *J. amer. chem. Soc.*, 1927, **49**, 2533.
(22) Allen et van Allan, *Org. Syntheses*, 1944, **24**, 92.
(23) Doebner et Wolf, *Ber.*, **34**, 2221.
(24) Drinberg et Blagouravova, *J. Chim. Org. U.R.S.S.*, 1940, **7**, 388.
(25) Berlin, Rodionova et Dabagova, *Sbornik, Statei Obeschei Khim.*, 1953, **2**, 1554.
(26) Reppe, *Ann.*, 1953, **582**, 1.
(27) Loshaek et Fox, *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 3544.
(28) E. P., 423790, 1935.
(29) White, *J. chem. Soc.*, 1943, 238.
(30) Walling, *J. amer. chem. Soc.*, 1945, **67**, 441.
(31) Hagger, *Helv. chim, Acta*, 1948, **31**, 1624.
(32) Hagger, *Helv. chim. Acta*, 1951, **34**, 1872.
(33) Bredereck et Bader, *Ber.*, 1954, **87**, 129.
(34) Bredereck, Bader et Wohnhas, *Makromolekulare Chemie*, 1954, **12**, 100.
(35) Ynfiesta, Fontan Yanes et Ruiz Sanchez, *Anales rea. soc. españ fis y quim*, 1951, **B 47**, 53.
(36) Meyer, *J. Prakt. Chem.*, 1901, **63**, 167.
(37) P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim.*, 1955, **24**, 1643.
(38) P. Sigwalt, *Peint. Pigm. Vernis.*, 1957, **33**, 544.
(39) Berger, *Bull. Soc. chim.*, 1953, **20**, 511.
(40) Paschke et Wheeler, *J. am. oil Chemists'Soc.*, 1949, **26**, 278.
(41) Paschke, Jackson et Wheeler, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 1113.
(42) Rushman et Simpson, *Trans. Farad. Soc.*, 1955, **51**, 230.
(43) Paschke et Wheeler, *J. amer. Oil chemists'Soc.*, 1955, **32**, 469.
(44) Wheeler, *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 3467.
(45) Pack, Planck et Dollear, *J. am. Oil Chemists'Soc.*, 1952, **29**, 226.
(46) Letort, *J. chim. Phys.*, 1937, **34**, 206.
(47) Khambata et Wassermann, *Nature*, 1936, **137**, 496

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE

Stéréoisomérie des macropolymères.

Vu et approuvé :
Paris, le 27 Février 1958,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris.
Jean SARRAILH.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E.-ET-L.) FRANCE (1959).